



Universidade de Aveiro
2013/2014

Departamento de Engenharia Mecânica

Bruno Emanuel
Mestre Martins

**Revestimentos PVD em microcavidades para
moldação por injeção**



Universidade de Aveiro Departamento de Engenharia Mecânica
2013/2014

**Bruno Emanuel
Mestre Martins**

**Revestimentos PVD em microcavidades
para moldação por injeção**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Doutor Victor Fernando Santos Neto do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Júri

Presidente

Professora Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia

professora auxiliar, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Arguente

Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça

equiparado a investigador auxiliar, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Orientador

Doutor Victor Fernando Santos Neto

professor auxiliar convidado, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Em primeiro lugar queria deixar um muito obrigado ao Doutor Victor Neto pela disponibilidade que mostrou durante todo este semestre em que realizei a tese. Obrigado pelo apoio, motivação e orientação.

Um obrigado à Prof. Doutora Mónica Oliveira e Doutor Manuel Graça, por estarem disponíveis para fazer parte do júri na minha defesa de dissertação.

Um agradecimento à empresa PRIREV, em especial ao Eng. Luís Godinho e ao Eng. António Abreu, em primeiro pelos revestimentos que prontamente se disponibilizaram a fazer para este estudo, mas acima de tudo pela disponibilidade, facilidade de contacto e apoio técnico.

Um obrigado às empresas PRIFER e FRAMADA pelo material para utilizar no processo experimental.

Um agradecimento ao Mestre António Festas pelo apoio na oficina durante todo o processo de obtenção das amostras.

Obrigado ao Doutor Igor Bdikin pelo apoio na realização da Nanoindentação e da Difração de Raio-X, assim como nas suas interpretações.

Obrigado à Mestre Marta Ferro pelo apoio técnico na parte prática do SEM e EDS.

O maior obrigado aos meus pais, pelo apoio e condições que me deram durante todos estes anos de estudo.

À minha namorada Sara um obrigado pelo companheirismo e paciência durante toda esta etapa.

Aos meus avós pela dedicação e apoio que me deram durante toda a minha vida.

A toda a minha restante família um obrigado e nenhum de vós foi esquecido.

A todos os meus amigos que me acompanharam ao longo deste percurso e o tornaram mais fácil e interessante.

Palavras-chave

Moldação por injeção, revestimentos PVD, deposição física a partir da fase de vapor, nitreto de crômio, nitreto de titânio, nitreto de alumínio e titânio.

Resumo

Com o aumento da produção de microcomponentes na indústria da moldação por injeção, é necessário ultrapassar os problemas que vão surgindo na sua aplicação a grande escala. A razão de aspecto das cavidades a preencher, a geração de calor devido a elevadas tensões de corte, o atrito e desgaste das superfícies moldantes são fatores que têm uma influência importante na funcionalidade e qualidade dos componentes a produzir, assim como na durabilidade e performance do molde. Uma solução possível será a aplicação de filmes finos cerâmicos e metálicos que têm sofrido uma constante evolução de forma a dar resposta a esses desafios tecnológicos. São filmes que apresentam elevadas durezas, elevada resistência ao desgaste, à fissuração e baixo coeficiente de atrito.

Neste trabalho foram produzidas várias amostras com o intuito de caracterizar da melhor forma as ferramentas moldantes presentes na indústria a nível de geometria. Estas amostras foram posteriormente revestidas através do método de deposição física a partir do estado de vapor (PVD) e caracterizadas. Os revestimentos usados foram o nitreto de titânio, o nitreto de crômio e o nitreto de alumínio e titânio.

Numa primeira etapa, os filmes foram caracterizados macroscopicamente, analisando se seria visível algum defeito. Numa fase seguinte, foi elaborada uma caracterização mais detalhada através de microscopia ótica, SEM em conjunto com EDS, difração de raio-X, medição de micro-durezas e nanoindentação.

Observou-se que todos os revestimentos aumentam a rugosidade e a dureza das amostras. Sendo nitreto de alumínio e titânio o que apresenta maior rugosidade e dureza, apresentando-se o nitreto de crômio do lado oposto. Todos os revestimentos apresentam espectros de XRD característicos dos materiais depositados, com o acréscimo de ferro proveniente do substrato onde foram aplicados. É também notório, em todos os revestimentos, a presença de partículas provenientes do cátodo, "*droplets*", que acabam envolvidas no restante revestimento. A espessura de todos os revestimentos foi inferior aos 2 μm esperados no início da experiência.

Todos os revestimentos foram caracterizados e associados ao tipo de solicitação em que a sua aplicação se poderá tornar mais vantajosa.

keywords

Injection Moulding, PVD coatings, Physical Vapour Deposition, chromium nitride, titanium nitride, aluminium-titanium nitride.

Abstract

With the increase of the production of micro components in the injection moulding industry, it is necessary to overcome some obstacles to go to a large scale production. The aspect ratio of the cavities, the heat generation produced by high shear stress, friction and surface wear are important to the quality of final product, to the durability and tool performance. A possible solution is the application of ceramic or metallic thin films, that had a great evolution, and can solve that technological problems. Thin films have an high hardness, a good resistance to wear and fissuration and a low friction module.

In this study were produced a few samples to characterize the geometry of the moulding tools used in the industry. This samples were coated with physical vapour deposition method (PVD) and analised after the coating process. The coatings used were titanium nitride, chromium nitride and aluminium and titanium nitride.

First of all, the thin films were characterized macroscopically, analysing if they had some visible surface imperfections. The second step was doing a detailed characterization with optical microscopy, Scanning Electron Microscopy together with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, X-Ray Diffraction, micro hardness measurement and nanoindentation.

All the PVD thin films increased the roughness and the hardness of the samples. Aluminium and titanium nitride was the sample with the higher hardness and roughness, the chromium nitride thin film was the opposite. All the thin films had the XRD spectrum characteristic of the deposited materials plus the iron from the substrate. All the samples had droplets from the cathode in the middle of the regular coating. The thickness of all the thin films was thinner than the 2 μm expected at the beginning of the experience.

All the coatings were characterized and associated to the situation that their application could become more advantageous.

Índice Geral

Índice Geral.....	I
Índice de Figuras	III
Índice de tabelas.....	V
Lista de Abreviaturas	VI
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento do problema	1
1.2. Objetivos	1
1.3. Conteúdos da dissertação.....	2
2. Estado da Arte	3
2.1. Moldação por Injeção.....	3
2.1.1. Estado da Indústria e Processos.....	3
2.1.2. Materiais Poliméricos.....	5
2.1.3. Problemas tribológicos comuns na moldação por injeção	6
2.1.4. Melhoramento da resistência ao desgaste em moldes de injeção de plásticos.	8
2.2. Deposição física a partir da fase de vapor (PVD)	10
2.2.1. Introdução	10
2.2.2. Vantagens do processo PVD	11
2.2.3. Processo de Deposição.....	12
2.3. PVD por Arco Catódico.....	14
2.3.1. Processo.....	15
2.3.2. Sistema de deposição física a partir da fase vapor por arco.....	17
2.3.3. Materiais envolvidos no processo	20
2.3.4. Revestimentos multicamada	21
2.3.5. Vantagens e Desvantagens	22
2.3.6. Aplicações.....	23
2.3.7. Revestimentos PVD na indústria dos moldes.....	24
3. Procedimento Experimental	27
3.1. Preparação de amostras	27
3.2. Aplicação de revestimentos.....	30
3.2.1. Preparação das peças a revestir.....	30
3.2.2. Processo de aplicação do revestimento	31
3.2.3. Limpeza da máquina	33

3.2.4.	Controlo de qualidade	34
3.3.	Caracterização dos revestimentos	35
3.3.1.	Medição de Rugosidades	35
3.3.2.	Medição de Durezas.....	36
3.3.3.	Nanoindentação.....	38
3.3.4.	Difração de Raio-X (XRD)	39
3.3.5.	Microscopia Ótica	41
3.3.6.	Microscopia Eletrónica de Varrimento de Eletrões (SEM)	42
4.	Resultados Experimentais e sua Discussão.....	45
4.1.	Amostras em estudo.....	45
4.2.	Caracterização da superfície das amostras.....	45
4.3.	Medição de rugosidades.....	46
4.4.	Caracterização dos revestimentos	48
4.4.1.	Caracterização Macroscópica das Amostras.....	48
4.4.2.	Caracterização Morfológica da Superfície	51
4.4.3.	Caracterização Morfológica da Secção Transversal	55
4.4.4.	Difração Raio-X (XRD)	59
4.5.	Medição das durezas.....	62
4.6.	Nanoindentação	66
5.	Conclusões	69
5.1.	Revestimentos PVD aplicados à moldação por injeção	69
5.2.	Propostas de trabalhos futuros.....	70
6.	Bibliografia	73

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Esquema das etapas do processo de moldação por injeção	4
Figura 2.2 - Evolução da Força de Extração do Polipropileno consoante a variação da rugosidade da bucha [18].	9
Figura 2.3 - Comparação da força de extração na moldação do polipropileno para vários revestimentos, adaptado de [12]	10
Figura 2.4 - Representação esquemática das fases do revestimento PVD durante a sua aplicação.....	12
Figura 2.5 - Etapas Chave de aplicação de revestimentos por PVD [23]	13
Figura 2.6 - Representação esquemática da incidência do arco no <i>target</i>	15
Figura 2.7 - Energia dissipado em torno do Arco	16
Figura 2.8 - Processo PVD por Arco catódico	17
Figura 2.9 - Componentes de uma unidade de revestimentos PVD por arco	18
Figura 2.10 - <i>Targets</i> de várias geometrias de Zircónio da marca PLANSEE	19
Figura 2.11 - Várias geometrias dos Targets da marca PLANSEE (1-Circular, 2-Retangular, 3-Cilindrico)	19
Figura 2.12 - Esquema dos vários tipos de revestimento multicamada.....	22
Figura 3.1 - Projeto de amostras modeladas em CATIA V5R19.....	27
Figura 3.2 - Resumo do processo para obtenção das amostras planas e de degrau	29
Figura 3.3 - Resumo do processo para obtenção das amostras curvas.....	30
Figura 3.4 - Amostras finais, já maquinadas e prontas a revestir	30
Figura 3.5 - Microcoat MA 1000	32
Figura 3.6 - Amostras revestidas (1-AlTiN, 2-TiN e 3-CrN)	33
Figura 3.7 - Esquema do Calotest.....	34
Figura 3.8 - Direções em que se mediram as rugosidades (1-amostra plana, 2- amostra de degrau).....	36
Figura 3.9 - Medidor de dureza SHIMADZU HMV-2000	37
Figura 3.10 – Visão esquemática do LCD incorporado no SHIMADZU HMV-2000	37
Figura 3.11 – Torre CSM <i>Instruments</i>	38
Figura 3.12 - Gráfico de leitura do NHT (Nanoindentation Tester)	39
Figura 3.13 – Espectrómetro de difração de Raio-X Siemens D5000	40
Figura 3.14 - Exemplo de Espectro retirado da Siemens D5000 (caso da peça revestida com AlTiN)	41
Figura 3.15 - Estação de trabalho para a microscopia ótica	42
Figura 3.16 - HITACHI S4100	42
Figura 4.1 - Superfície do substrato antes do processo de revestimento, imagem de baixa e alta ampliação, respetivamente.....	45
Figura 4.2 - Comportamento da rugosidade superficial das amostras planas após a aplicação do revestimento PVD	47
Figura 4.3 - Comportamento da rugosidade superficial das amostras de degrau após a aplicação do revestimento PVD	48

Figura 4.4 - SEM e EDS do revestimento CrN	53
Figura 4.5 - SEM e EDS do revestimento AlTiN	53
Figura 4.6 - SEM e EDS do revestimento TiN(1)	54
Figura 4.7 - SEM e EDS do revestimento TiN(2)	54
Figura 4.8 - SEM e EDS da secção transversal do revestimento AlTiN	56
Figura 4.9 - SEM e EDS da secção transversal do revestimento CrN.....	57
Figura 4.10 - SEM e EDS da secção transversal do revestimento TiN (1)	57
Figura 4.11 - SEM e EDS da secção transversal do revestimento TiN (2)	58
Figura 4.12 - Espessura dos revestimentos estudados	59
Figura 4.13 - Difractograma do PM300 IMPAX SUPREME	60
Figura 4.14 - Difractograma da amostra revestida com AlTiN	60
Figura 4.15 - Difractograma da amostra revestida com CrN.....	61
Figura 4.16 - Difractograma da amostra revestida com TiN (ciclo TiN (1)).....	61
Figura 4.17 - Difractograma da amostra revestida com TiN (ciclo TiN (2)).....	62
Figura 4.18 - Relação da dureza do substrato em relação à carga de teste aplicada	63
Figura 4.19 - Relação da dureza do revestimento CrN em relação à carga de teste aplicada	63
Figura 4.20 - Relação da dureza do revestimento AlTiN em relação à carga de teste aplicada.....	64
Figura 4.21 - Relação da dureza do revestimento TiN(1) em relação à carga de teste aplicada.....	64
Figura 4.22 - Relação da dureza do revestimento TiN(2) em relação à carga de teste aplicada.....	65
Figura 4.23 - Dureza dos revestimentos para uma carga teste de 25 gf	66
Figura 4.24 - Gráficos da relação Força-Profundidade resultantes da nanoindentação ...	67

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Resumo dos principais problemas tribológicos em ferramentas de moldação por injeção de plásticos (adaptado de [14])	7
Tabela 2.2 - Resumo das soluções para os principais problemas tribológicos em ferramentas de moldação por injeção de plásticos (adaptado de [14])	11
Tabela 3.1 - Composição química do aço PM300 IMPAX SUPREME, presente na ficha técnica do mesmo.....	27
Tabela 3.2 - Características mecânicas do aço PM300 IMPAX SUPREME, presente na ficha técnica do mesmo, à temperatura de 20 e de 200°C	28
Tabela 3.3 - Resumo da preparação das peças funcionais a revestir	31
Tabela 3.4 - Características tabeladas dos revestimentos da PRIREV	33
Tabela 4.1 - Medição de rugosidades das amostras de substrato.....	46
Tabela 4.2 - Medições das rugosidades das várias amostras revestidas.....	47
Tabela 4.3 - Amostras curvas revestidas.....	49
Tabela 4.4 - Amostras de degrau revestidas	50
Tabela 4.5 - Amostras planas revestidas.....	50
Tabela 4.6 - Microscopia ótica de várias amostras	52

Lista de Abreviaturas

Acrónimos

CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição Química a partir da Fase de Vapor)
DEM	Departamento de Engenharia Mecânica
DLC	<i>Diamond-Like Carbon</i>
EBPVD	<i>Electric Beam Physical Vapour Deposition</i>
EDS	Energie Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersão de Energia)
HV	<i>Vickers Hardness</i> (Dureza de Vickers)
HVOF	<i>High Velocity Oxy-Fuel</i> (Processo Oxi-Combustível de Alta Velocidade)
ICDD	<i>International Center of Diffraction Data</i>
PA	<i>Polyamide</i> (Poliamida)
PC	<i>Polycarbonate</i> (Policarbonato)
PE	<i>Polyethylene</i> (Polietileno)
PP	<i>Polypropylene</i> (Polipropileno)
PS	<i>Polystyrene</i> (Poliestireno)
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> (Deposição Física a partir da Fase de Vapor)
PS	<i>Polystyrene</i> (Poliestireno)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrónica de Varrimento de Electrões)
UA	Universidade de Aveiro
WC/C	Tungsten Carbide/Carbon
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Difração de Raio-X)

Unidades de conversão

1kgf = 9,80665N

Elementos e compostos químicos

Al	Alumínio
AlTiN	Nitreto de Alumínio e Titânio
C	Carbono
Cr	Crômio
CrN	Nitreto de Crômio
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio ou Azoto
Ni	Níquel
S	Enxofre
Si	Silício
Ti	Titânio
TiCN	Carbonitreto de Titânio
TiN	Nitreto de Titânio
V	Vanádio
ZrN	Nitreto de Zircônio

1. Introdução

1.1. Enquadramento do problema

As técnicas de deposição de filmes cerâmicos e metálicos têm sofrido uma constante evolução para dar resposta aos desafios tecnológicos de diversos sectores industriais que necessitam de trabalhar em condições que requerem durezas elevadas, elevada resistência ao desgaste e à fissuração e baixo coeficiente de atrito, para além de outras propriedades extremas adequadas à funcionalidade. O *design* dos produtos e os crescentes requisitos de complexidade dos mesmos, obrigam a uma evolução e inovação neste tipo de técnicas de deposição de revestimentos.

Um dos sectores industriais onde os fatores supra referidos assumem uma elevada importância, é o sector de produção de ferramentas moldantes, particularmente a produção de moldes para a injeção de microcomponentes. A produção de microcomponentes poliméricos através da moldação por injeção reveste-se ainda de desafios tecnológicos que são necessários ultrapassar para tornar este processo aplicável a larga escala. A razão de aspeto das cavidades a preencher, a geração de calor devido a elevadas tensões de corte, o atrito e desgaste das superfícies moldantes são fatores que têm uma influência importante na funcionalidade e qualidade dos componentes a produzir e na durabilidade e performance do molde.

No processo de microinjeção, a maior percentagem do custo está aplicada à ferramenta. A produção dos componentes é feita à escala micro, o que faz com que, mesmo para materiais caros, o custo relativo à percentagem do material será bastante inferior em comparação com a percentagem da ferramenta.

O processo da produção de microcomponentes através de microinjeção, não passa apenas pela redução de tamanho de tudo o que se passa na moldação convencional. Existem fatores que, por serem à escala micro ou nano, na moldação convencional não lhes é dada muita importância, algumas vezes até são desprezados, e na microinjeção têm um papel fundamental (fatores como desgaste, atrito, rugosidade, entre outros).

A redução de tamanho dos componentes é um passo necessário no progresso, onde cada vez há mais necessidade de colocar um maior número de componentes, num menor espaço. A utilização de microcomponentes é cada vez maior, principalmente nos ramos das tecnologias, e a microinjeção apresenta-se como o processo mais eficiente para a sua obtenção.

1.2. Objetivos

O principal objetivo do presente trabalho prende-se com a caracterização de revestimentos PVD (Nitreto de Titânio, Nitreto de Crómio e Nitreto de Alumínio e Titânio) depositados por evaporação por arco e avaliar a sua aplicabilidade a microcavidades para moldação por injeção de termoplásticos.

A análise será feita através da avaliação de amostras representativas dessas ferramentas moldantes, onde serão aplicados esses mesmos revestimentos.

Será feita uma caracterização das amostras, antes e após o revestimento, para se saber as alterações a nível de dureza, resistência ao desgaste, rugosidades e estrutura e em que termos estas poderão influenciar o processo de moldação por injeção.

Espera-se, através desta caracterização, observar a influência deste tipo de revestimentos no processo de microinjeção de termoplásticos e perceber se a mesma é ou não benéfica para o processo em si.

1.3. Conteúdos da dissertação

No capítulo 2, “Estado da Arte”, será efetuada uma revisão de conteúdos, onde será possível perceber o que já foi feito na área dos revestimentos PVD aplicados à moldação por injeção e em que estado está o desenvolvimento desta técnica.

Esta análise começa pelo enquadramento do processo de moldação por injeção e do estado da indústria. De seguida será feita uma revisão do processo de deposição física a partir da fase de vapor (PVD), sendo este depois aprofundado no método que será aplicado na parte prática, evaporação por arco. Na parte final é feita uma interligação entre a indústria dos moldes e os revestimentos PVD.

No capítulo 3, “Procedimento Experimental”, será realizada uma descrição detalhada de todo o processo, desde a preparação das amostras até à caracterização dos filmes. Inicialmente será feita uma descrição da obtenção das amostras e do processo de revestimento. Na parte final serão descritas todas as técnicas de caracterização dos revestimentos aplicados, como a medição de rugosidades, medição de durezas, nanoindentação, microscopia, XDS e EDS.

O capítulo 4, “Resultados Experimentais”, apresentará todos os resultados dos testes do capítulo 3. Aqui será possível observar as alterações de rugosidades, de durezas, assim como as alterações e caracterização das superfícies através da microscopia ótica, numa primeira fase, e depois de microscopia eletrónica para se obter uma informação mais detalhada.

O capítulo 5 será uma apresentação de conclusões do trabalho realizado e uma avaliação de como correu todo o processo. Serão também apresentadas propostas de trabalhos futuros na mesma área, assim como propostas de correção deste mesmo trabalho. Estas últimas com objetivo de simplificar e evitar que as dificuldades passadas sejam repetidas em estudos semelhantes.

2. Estado da Arte

2.1. Moldação por Injeção

2.1.1. Estado da Indústria e Processos

A indústria de moldes tem vindo a ganhar cada vez mais impacto no panorama das indústrias a nível nacional e internacional. O aumento do uso de materiais poliméricos contribuiu para este crescimento, sendo estes uma boa alternativa tanto a metais como a cerâmicas, apresentando-se como materiais muito versáteis, o que lhes permite serem usados num vasto número de aplicações. Este tipo de materiais pode ser encontrado em indústrias que exigem um elevado rigor a nível de qualidade superficial e toleranciamento geométrico, como a indústria automóvel [1], assim como em objetos de uso diário, onde os acabamentos não são tão importantes.

A moldação por injeção é um processo que tem por objetivo a obtenção de peças em termoplástico (vulgo plástico) injetado a partir de um granulado, a matéria-prima.

O processo de moldação por injeção tem como primeira fase a caracterização da peça que se pretende obter, fase também conhecida como conceção do produto. Nesta fase devem entrar aspetos como o número de peças que se pretende produzir, o tipo de acabamento necessário e o material em que se irá fabricar o produto final.

Numa segunda fase, o projeto e fabrico da ferramenta moldante, todos os aspetos definidos na etapa anterior vão ser importantes. Com base nessas características são dimensionados os sistemas de alimentação, canais maquinados nas placas do molde por onde passa o material fundido desde o bico de injeção até à cavidade, o sistema de controlo de temperatura, que mantém a temperatura de funcionamento nos valores exigidos para um processo em boas condições, e o sistema de extração, que ajuda a remoção da peça que muitas vezes após o arrefecimento adere à bucha, necessitando de uma força de extração para a sua remoção [2].

Para este processo é necessária uma máquina de moldação por injeção e um molde montado no seu interior. A matéria-prima, na forma de granulado, é aquecida até ao ponto de fusão, sendo depois injetada através de um parafuso a elevada pressão para o interior do molde. O material percorre o sistema de alimentação até preencher as cavidades moldantes onde vai arrefecer. Para moldes com mais do que uma cavidade é necessário que a distribuição do material seja feita de forma equilibrada, de maneira a evitar defeitos e diferenças entre as peças. Com a cavidade completamente preenchida, ocorre o processo de pressurização e plasticização, para garantir que a peça fique com a sua forma definitiva, seguindo-se o arrefecimento que pode durar até metade do tempo de ciclo.

Após o arrefecimento, o material solidifica e adere ao molde, normalmente à bucha, o que permite uma abertura do molde em que a peça se movimenta em solidariedade com a parte móvel. Depois do molde aberto é executada a extração com o auxílio do sistema de extração, ativado por um sistema hidráulico ou pneumático, quando apenas a força da gravidade não permite a mesma. Depois da peça removida, o molde volta a fechar e está

pronto para uma nova utilização. A Figura 2.1 mostra de forma resumida as etapas principais referidas anteriormente.



Figura 2.1 - Esquema das etapas do processo de moldação por injeção

A produção de microcomponentes, através do processo de moldação por injeção, é conhecido por microinjeção.

Na microinjeção, o custo do componente a fabricar é proporcional à sua complexidade de *design* [3]. Para componentes produzidos por microinjeção, os custos associados à quantidade de material são baixos, devido ao seu pequeno volume, já os custos da ferramenta tornam-se elevados, devido a todas as agravantes que uma redução de tamanho implica, mantendo o processo funcional [3].

A diminuição do tamanho dos componentes é um passo necessário para o progresso [4]. Cada vez mais é necessário ter um maior número de componentes, num menor espaço. É notório este processo de redução do tamanho dos componentes nas mais variadas áreas, principalmente nos ramos da tecnologia. Áreas como a biotecnologia, tecnologia médica, telecomunicações, ótica, eletrónica, entre outras, apresentam esta evolução de dia para dia [4], [5].

É necessário passar o potencial da moldação por injeção, para um económico e eficiente processo de produção de microcomponentes [4]. Não basta apenas a redução do tamanho dos componentes, da moldação por injeção, para se passar para a microinjeção eficiente. A produção de microcomponentes por microinjeção é um campo que necessita de desenvolvimento específico, onde os canais de alimentação, sistema de extração e todos os sistemas funcionais têm de ser adaptados, principalmente quando se trata de geometrias complexas. Este processo é, na maioria das vezes, realizado em postigos e utiliza canais quentes [6].

No processo de microinjeção é muitas vezes necessário ter em conta parâmetros que na moldação convencional são descuidados, ou até ignorados. Para peças de grande dimensão, parâmetros que ocorrem à escala micro não têm muita influência, mas quando se fala de microcomponentes, estes parâmetros assumem um papel importante [7].

A rugosidade é um desses fatores. Na produção de componentes poliméricos de maior escala, a rugosidade tem um papel no acabamento do produto final. Esta pode influenciar o brilho e a rugosidade superficial, mas muitas vezes é descuidada. Apenas peças que têm um toleranciamento mais apertado, ou necessitam de um acabamento de alto brilho, têm em atenção a rugosidade da ferramenta, para ter uma superfície pouco rugosa e dentro das tolerâncias esperadas. No caso da produção de microcomponentes, a rugosidade tem uma influência muito maior. Quando se está a lidar com microcomponentes, a rugosidade assume um papel essencial. Na microinjeção, a rugosidade tem influência no enchimento, no gradiente de pressão, no atrito e na transferência de calor. Uma cavidade mais rugosa vai produzir um microcomponente com uma rugosidade superficial superior [8].

O desgaste aparece como outro dos parâmetros que assume uma importância muito superior na microinjeção, em relação à moldação por injeção convencional. Um microcomponente é definido como um componente com poucas miligramas de peso, tamanhos na ordem dos micrómetros e microprecisão [9]. O desgaste influencia este último ponto. Uma má qualidade da superfície da ferramenta causará problemas na precisão e toleranciamento. O desgaste causado pelas condições de processo, ou por materiais poliméricos mais agressivos para as superfícies, podem comprometer a condição da superfície e consequentemente o toleranciamento pretendido. Este problema pode ser resolvido com a utilização de ferramentas fabricadas em materiais de maior dureza [10].

Apesar de ainda haver muito para desenvolver, a microinjeção apresenta-se como uma das melhores soluções na produção de microcomponentes [6]. É um dos processos mais eficientes e rentáveis, principalmente para a sua produção em massa [7].

2.1.2. Materiais Poliméricos

A versatilidade dos materiais poliméricos torna-os atrativos para vários tipos de aplicações, sendo encarados como ótimos substitutos a metais e cerâmicas. A sua baixa densidade, boa relação peso/resistência, boa estabilidade dimensional, fácil transformação e consequente baixo custo são apenas algumas das características que fazem dos materiais poliméricos uma opção a ter em conta. Estes apresentam uma elevada resistência à corrosão e um bom isolamento tanto térmico como elétrico [11].

Dentro do grupo dos polímeros, os que assumem uma maior importância para a engenharia são os plásticos e os elastómeros. É possível ainda dividir os plásticos em duas classes, termoplásticos e termoendurecíveis, considerando o modo como estão estruturalmente e quimicamente ligados [12].

Os termoplásticos são materiais poliméricos que necessitam de calor para se poderem transformar. Ao fornecer calor quebram-se as ligações entre as moléculas, no entanto, após o arrefecimento, este conserva a forma em que se encontra. É um material que pode ser reutilizado, reaquecendo e repetindo o processo, sem perdas significativas de

propriedades. Polietileno (PE), polipropileno (PP), policarbonato (PC), *nylon* (nome comercial para a poliamida), são alguns dos exemplos práticos de termoplásticos muito usados na indústria [13].

Os termoendurecíveis, ao contrário dos termoplásticos, não são recicláveis. Estes não podem ser aquecidos novamente após serem “curados”, pois caso isso aconteça, em vez de reciclar apenas se irão degradar [13]. Como exemplos de termoendurecíveis aparecem os poliésteres insaturados, as melaninas e os epoxídicos.

O facto de os termoplásticos serem recicláveis é uma das características responsáveis pelo crescimento da sua utilização na indústria em relação aos termoendurecíveis, pois as indústrias dão cada vez mais importância às preocupações ambientais. Para além disto, nestes materiais, tem-se verificado um elevado desenvolvimento no que diz respeito às propriedades mecânicas [14].

2.1.3. Problemas tribológicos comuns na moldação por injeção

Ao fim de algumas horas de trabalho, as superfícies da ferramenta moldante começam a apresentar sinais de deterioração devido à ação de vários fatores que potenciam o desgaste. Isto provoca uma perda de qualidade que torna o produto final inaceitável, implicando períodos de manutenção muito frequentes para tentar evitar esse problema [15]. Casos de materiais reforçados com fibras tornam este processo de desgaste mais evidente, devido à sua abrasividade e elevada dureza [1].

Os principais fatores que influenciam o desgaste numa ferramenta moldante são [16]:

- Uso de materiais macios no fabrico do molde.
- Enchimento incompleto da cavidade.
- Abrasão provocada pelo contacto entre o material fundido e a superfície da ferramenta.
- Corrosão da superfície da ferramenta sujeita a exaustão de gases e a deterioração de produtos provenientes do plástico.
- Desgaste devido à adesão entre as peças em contacto da própria ferramenta durante os milhares de movimentos cíclicos.

É possível observar que os vários problemas indicados dependem de vários fatores. Nestes, destacam-se as propriedades do material a injetar, do material de que o molde é feito, das condições de injeção e da geometria do molde. O tipo de desgaste não é uniforme e varia ao longo da superfície do molde, pois depende de como esta superfície interage com o fluxo de material injetado.

A própria peça vai apresentar defeitos relacionados com o efeito do desgaste na ferramenta. A extração da peça final é outro dos fatores que também podem provocar danos no produto final, quando a força de extração é muito elevada, a probabilidade de causar danos é igualmente maior.

Tabela 2.1 - Resumo dos principais problemas tribológicos em ferramentas de moldação por injeção de plásticos (adaptado de [16])

Tipo de Problema	Aparência	Causas	Partes Afetadas
Desgaste Adesivo	Escoriações, rasgos. Acontece especialmente quando não é usada lubrificação.	Movimento relativo das superfícies de metal em contacto.	Todas as partes metálicas com movimento relativo.
Desgaste Abrasivo	Alteração dos extremos das superfícies em contacto com o fluxo de plástico. Desgaste de bordos afiados. Alteração de formas e dimensão nos casos mais severos.	Partículas abrasivas dos corantes e fibras presentes nos plásticos.	Todos os componentes do molde em contacto com o plástico.
Desgaste Corrosivo	Pequenos buracos na superfície. Alteração dos acabamentos da superfície. Deposição de produtos da corrosão na ferramenta.	Gases corrosivos ou decomposição dos produtos do plástico.	Todas as partes em contacto com os gases corrosivos ou com o plástico.
Desgaste severo devido ao uso de materiais macios nas superfícies	Mistura do desgaste adesivo com o desgaste abrasivo. Em alguns casos combinado com corrosão.	Todas as causas anteriores, agravadas devido ao uso de aço macio.	Todas as partes feitas de aço macio, como Cu- e Al-.
Problemas de Extração	Dificuldade, ou mesmo impossibilidade, de remover a peça final da ferramenta.	<i>Design</i> inapropriado da ferramenta moldante. Elevada afinidade entre o plástico e o material da ferramenta.	Partes em contacto com o produto final. Cavidades e buchas.
Problemas de Acumulação	Acumulação e deposição de produtos da decomposição do plástico na ferramenta.	Afinidade entre os produtos decompostos e o material da ferramenta. Pode ser agravado pela corrosão.	Todas as zonas onde existe contacto com os produtos provenientes da decomposição.
Problemas de enchimento	O material fundido não enche a cavidade por completo. A peça final sai defeituosa.	<i>Design</i> inapropriado da ferramenta. Parâmetros do processo inapropriados. Elevado atrito entre o material e a ferramenta.	Buchas e cavidades.

Após a análise da Tabela 2.1, é possível observar que não basta a um molde ter uma boa resistência à corrosão e ao desgaste. A capacidade de desmoldação é bastante importante e pode evitar vários problemas que podem danificar tanto o produto final como a ferramenta em si.

Os vários tipos de danos apresentados traduzem-se, na prática, num menor tempo de vida para ferramenta, maior despesa com manutenções e aumento do número de peças defeituosas.

É possível também encontrar uma relação entre o aumento da taxa de desgaste e as altas temperaturas. Geralmente, quanto maior for a temperatura de trabalho, maior será a taxa de desgaste.

2.1.4. Melhoramento da resistência ao desgaste em moldes de injeção de plásticos.

O melhoramento da resistência ao desgaste provoca uma redução das forças de fricção que, consequentemente, retarda o aparecimento do mesmo. Este melhoramento deve-se na sua maioria à redução de forças de atrito entre o molde e o plástico fundido. Esta redução vai ter influência direta no aumento do tempo de vida da ferramenta moldante e numa redução dos tempos de paragem para manutenção [17]. Manter as forças de atrito reduzidas facilita o processo de extração da peça, que na prática se traduz numa redução do consumo de energia para realizar este processo, assim como um consequente risco inferior de obter defeitos no produto final.

Para se obter o melhoramento da resistência ao desgaste nas ferramentas moldantes têm-se utilizado diversas técnicas. Destas técnicas as que apresentam maior representatividade na indústria são os revestimentos metálicos como a eletrodeposição do crómio ou de níquel com fósforo [1], os revestimentos obtidos por projeção térmica, os tratamentos térmicos, a nitruração e a deposição de filmes de carbonetos e nitretos depositados por processos químicos (CVD) ou físicos (PVD) [18], [19] .

Os revestimentos obtidos por projeção térmica, também conhecidos por High Velocity Oxy-Fuel (HVOF), são densos e apresentam uma resistência à corrosão, ao desgaste e à adesão ao material de base superior à da deposição de crómio duro [19].

A nitruração apresenta uma maior dureza que a deposição de crómio, tendo também uma boa ductilidade [19].

No caso dos revestimentos de superfície aplicados a ferramentas moldantes, eles podem assumir várias funções, como lubrificação, o aumento da resistência ao desgaste, à corrosão ou a temperaturas elevadas. Estes vão provocar alterações no atrito, assim como nos comportamentos da ferramenta perante a corrosão, desgaste e choques térmicos.

Os problemas de extração já referidos na Tabela 2.1, que podem dificultar a mesma, assim como provocar um desgaste acentuado na zona da bucha em contacto com o material injetado, podem ser evitados utilizando agentes desmoldantes nas zonas afetadas. Esta aplicação nem sempre é muito aconselhável, pois existe a possibilidade de ocorrer a adesão do agente desmoldante ao produto moldado. Pode também reduzir-se a

rugosidade da superfície da bucha, pois no processo de moldação por injeção quanto menor for a rugosidade, menor será a força de extração necessária [20].

É necessário ter cuidado com alguns polímeros em específico, pois estes não reagem da mesma maneira à redução da rugosidade da bucha. Casos como o polipropileno (PP), comportam-se normalmente, tendo uma redução da força de extração à medida que se vai reduzindo a rugosidade, mas para valores de rugosidade média aritmética (R_a) inferiores a $0.2\text{ }\mu\text{m}$, a força volta a aumentar. Esta evolução é possível de observar na Figura 2.2 [20].

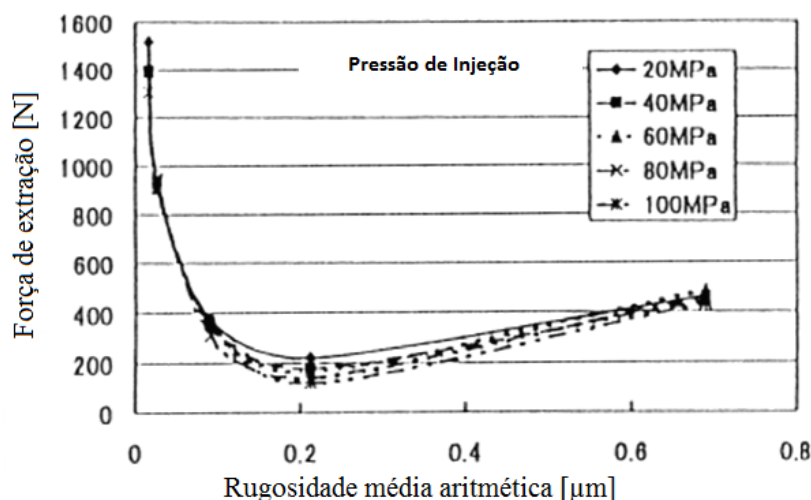


Figura 2.2 - Evolução da Força de Extração do Polipropileno consoante a variação da rugosidade da bucha [20].

As forças de extração também podem ser reduzidas pela aplicação de revestimentos de superfície. Sasaki estudou as forças de extração no processo de moldação por injeção do polipropileno, aquando do uso de vários tipos de revestimento, como Nitreto de Titânio, Nitreto de Crómio, Crómio, WC/C (Tungsten Carbide/Carbon) e DLC (*Diamond-like Carbon*) para revestir o aço SKD11. Observou-se que na sua maioria ocorre uma redução da força de extração necessária, aparecendo o revestimento WC/C, como o que permite uma força de extração mais reduzida, aproximadamente 500 N [20]. É possível observar os resultados estudados na Figura 2.3.

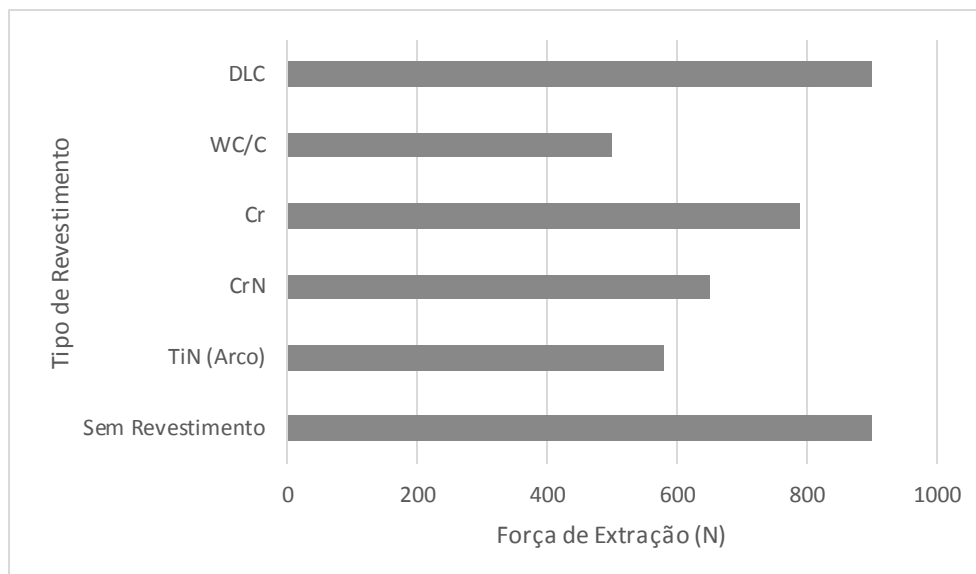


Figura 2.3 - Comparação da força de extração na moldação do polipropileno para vários revestimentos, adaptado de [12]

Os revestimentos têm assumido uma importância fundamental no processo de moldação por injeção, pois têm sido aplicados mais frequentemente. A seleção adequada do revestimento correto para determinada ferramenta moldante depende do conhecimento do projetista sobre o molde em si e a sua interação com o material a injetar. Essa interação tem em conta parâmetros como a rugosidade superficial da ferramenta, os parâmetros do processo e as características do material plástico a injetar, como módulo de elasticidade, energia de superfície, estrutura, polaridade, entre outras [21].

2.2. Deposição física a partir da fase de vapor (PVD)

2.2.1. Introdução

Para caracterizar os tipos de revestimento é necessário agrupá-los em várias subdivisões. Uma das formas pelas quais os revestimentos podem ser agrupados é pelo seu método de deposição. Nesta situação podem ser caracterizados como sólidos, fundidos, gasosos ou em solução [22]. A deposição dos revestimentos gasosos pode ainda ser dividida considerando o seu processo: deposição química a partir da fase de vapor (*CVD*, do inglês *chemical vapour deposition*), quando a deposição destes é feita através de processos químicos, ou deposição física a partir da fase de vapor (*PVD*), quando o processo de deposição do revestimento é físico [23].

Como este trabalho se debruça sobre revestimentos aplicados por PVD na indústria da moldação por injeção e, tendo em conta o quão vasto é o tema de revestimentos e métodos de aplicação, optou-se por neste subcapítulo se abordar com mais detalhe apenas os revestimentos PVD, materiais, características e processos de aplicação.

2.2.2. Vantagens do processo PVD

A aplicação de revestimentos pelas técnicas PVD permitem um aumento significativo da resistência da ferramenta moldante ao desgaste e, por consequência, do tempo de vida da mesma.

Segundo Bienk e Mikkelsen, os revestimentos PVD fazem parte das soluções de alguns dos problemas apresentados anteriormente na Tabela 2.1. A Tabela 2.2 apresenta um resumo dessas soluções onde os revestimentos PVD podem ser aplicados [16].

Tabela 2.2 - Resumo das soluções para os principais problemas tribológicos em ferramentas de moldação por injeção de plásticos (adaptado de [16])

Tipo de Problema	Possíveis Soluções
Desgaste Adesivo	Revestimento PVD TiAlN ou CrN que resultam num desgaste adesivo muito baixo, principalmente para pressões de contacto baixas ou moderadas.
Desgaste Abrasivo	Para casos severos, aplicação de revestimentos PVD com elevada resistência ao desgaste. Como por exemplo, 3 µm de TiAlN muito duro, ou de 5 a 10 µm de CrN de dureza média, mas mais dúctil.
Desgaste Corrosivo	Para cavidades e buchas, aplicar revestimento PVD CrN.
Desgaste severo devido ao uso de materiais macios nas superfícies	Aplicar uma camada protetora de revestimento PVD CrN de dureza média e boa ductilidade.
Problemas de Extração	Diminuição da afinidade entre o material injetado e a bucha através da aplicação de revestimento PVD.
Problemas de Acumulação	Mesma solução do desgaste corrosivo e problemas de extração.
Problemas de enchimento	Revestimento que promova a redução do atrito. O tipo de revestimento a aplicar depende do material plástico a injetar.

A Tabela 2.2 mostra que os revestimentos PVD se apresentam na linha da frente como uma das principais soluções para os problemas da indústria da moldação por injeção de plásticos.

Através desta análise é possível concluir inúmeras vantagens que se obtêm ao aplicar este tipo de revestimentos. Uma das mais notórias é o aumento da resistência ao desgaste. Alguns materiais têm um comportamento abrasivo para com o aço no qual o molde é fabricado. Materiais como os plásticos reforçados com fibras são os casos mais críticos deste exemplo. Os revestimentos PVD vieram aumentar a resistência das ferramentas a um nível que permite reduzir o desgaste provocado por estes, a níveis bastante inferiores aos provocados no caso de não haver qualquer revestimento.

Os revestimentos PVD ajudam a reduzir o atrito da superfície que revestem, reduzindo, ou mesmo eliminando, a necessidade do uso de lubrificantes. Esta redução no uso de lubrificantes tem também de ser vista a níveis ambientais, pois estes normalmente são produtos prejudiciais para o meio ambiente e quanto menor for a sua utilização, melhor [24]. A redução do atrito e consequente redução de lubrificação vão facilitar também o processo de limpeza da ferramenta, visto que existem menos depósitos acumulados após o processo de injeção, tornando mais fácil a sua remoção.

A redução do atrito acarreta outras vantagens relacionadas com o processo em si. Ao existir menos atrito, o plástico fundido faz o seu percurso pelo sistema de alimentação de forma mais fluida, ajudando assim a um melhor enchimento das cavidades. Com isto, a probabilidade de se obter um produto final com defeito é menor, logo o número de produtos rejeitados também será reduzido.

Em suma, a redução de todos estes problemas vai-se traduzir num aumento do tempo de vida da ferramenta, o que vai minimizar os tempos de paragem para manutenção e troca de ferramentas. Os custos de produção são assim reduzidos, assim como o número de peças com defeito. Tudo isto se traduzirá num aumento do número de peças que a mesma ferramenta terá condições de produzir.

2.2.3. Processo de Deposição

Existem várias formas de aplicar os revestimentos PVD, mas todas têm pontos em comum no seu processo. Independentemente do processo de deposição escolhido, este começa com a passagem do material a depositar do estado em que se encontra para o estado gasoso, na maioria das vezes é realizado numa câmara de vácuo. No estado gasoso, o material é transportado até à superfície a depositar, conhecida como substrato, sendo de seguida condensado em camadas consecutivas até se obter a espessura pretendida para o filme fino. É possível ver de forma esquemática este processo na Figura 2.4.

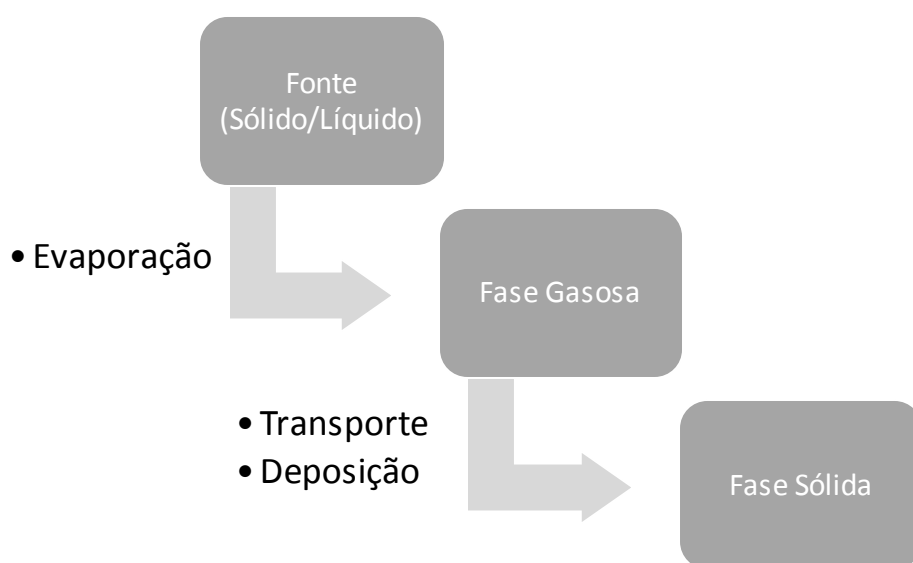


Figura 2.4 - Representação esquemática das fases do revestimento PVD durante a sua aplicação

Para além das fases percorridas pelo revestimento ao longo do processo, existem etapas essenciais para garantir o bom funcionamento de toda a operação. Qualquer peça a ser revestida tem de ser limpa, aquecida e arrefecida, consoante as necessidades do revestimento. As peças começam por ser limpas e preparadas, sendo posteriormente carregadas para a câmara de trabalho. A pressão da câmara desce até ao valor de trabalho recomendado, inicia-se o aquecimento dos substratos a revestir e ocorre uma corrosão iónica na superfície deste, para permitir uma melhor aderência do revestimento.

Todos estes passos são importantíssimos para se conseguir um revestimento de boa qualidade, pois apenas as ferramentas em perfeitas condições apresentam qualidade para se poder obter um produto final dentro dos melhores parâmetros. Depois do revestimento ser feito, o substrato é arrefecido e as peças retiradas, ficando o processo pronto para ser realizado de novo [25].

A Figura 2.5 representa esquematicamente todas as etapas essenciais de um revestimento PVD.

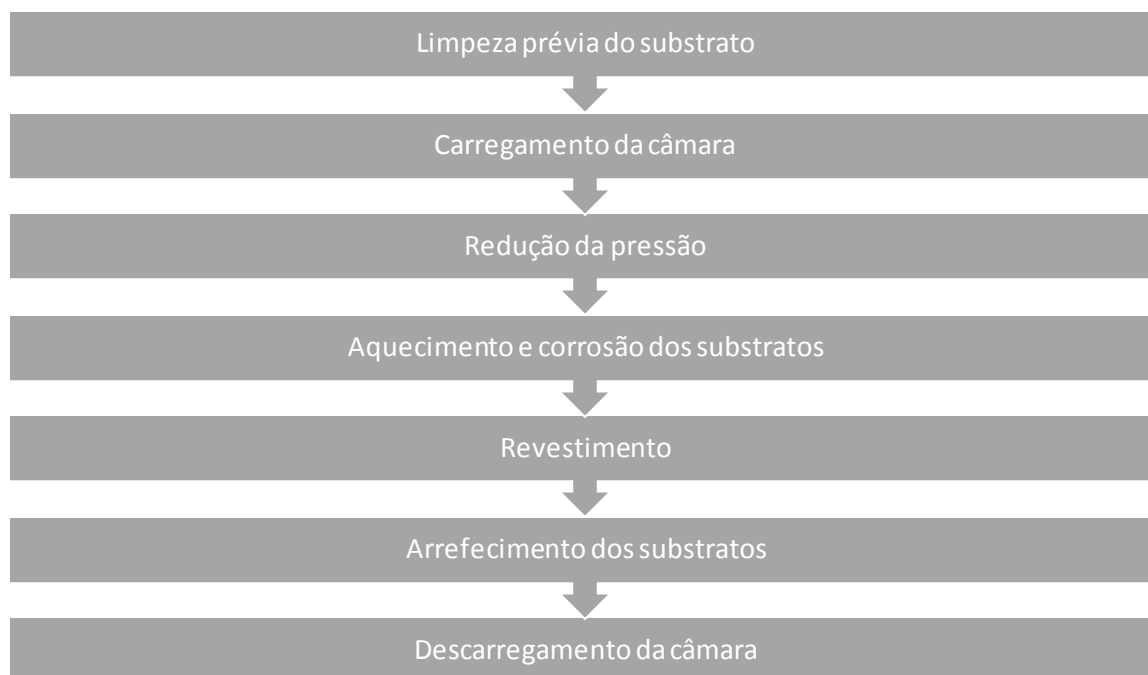


Figura 2.5 - Etapas Chave de aplicação de revestimentos por PVD [25]

Para a aplicação deste tipo de revestimentos existem 5 métodos com valor industrial reconhecido. São eles a deposição por arco catódico, *Eletron Beam PVD* (EBPVD), deposição evaporativa, *Pulsed Laser Deposition* (PLD) e deposição por pulverização mais conhecida por *Sputtering*. Todos eles seguem as fases referidas dos processos PVD, variando apenas entre eles na forma como provocam a passagem do material usado para revestir, da fase em que se encontra, para a fase de vapor.

A deposição por arco catódico consiste na evaporação do material que se pretende usar como revestimento, que está presente nos alvos (“targets”), através de um arco

elétrico de alta potência. O material já no estado gasoso vai condensar sobre o substrato, na peça que se pretende revestir, formando um filme fino do material pretendido.

O *Sputtering*, ou projeção catódica, é executado numa câmara de vácuo. O material que será o revestimento está nos alvos, os “*targets*”, ligado a um cátodo, e o substrato está ligado a um ânodo. Um gás raro, normalmente Árgon, bombardeia os alvos e o impacto dos seus iões faz com que os átomos da sua superfície sejam ejetados. Estes átomos são transportados no plasma até à superfície que vai revestir e onde se vai condensar num filme sólido.

A deposição evaporativa, ou por evaporação, é um dos processos mais comuns e simples de se depositar um revestimento. O material que se quer usar como revestimento é aquecido em vácuo até acontecer a evaporação do mesmo. As partículas do material no estado de vapor são transferidas diretamente para a peça a revestir, condensando e voltando ao estado sólido, formando assim o revestimento.

O processo EBPVD, *Electron Beam Physical Vapour Deposition*, consiste no bombardeamento dos “*targets*” por um feixe de eletrões que vai causar a transformação de estado do material, de sólido ou líquido para o estado gasoso. Os átomos resultantes desta transformação são transportados através de difusão e vão precipitar após a condensação, revestindo tudo o que estiver na câmara de vácuo.

Pelo método PLD, *pulsed laser deposition*, um feixe laser, numa câmara de vácuo, incide sobre os “*targets*” que contêm o material a depositar e transforma-o num gás. O material já no estado gasoso vai-se depositar sobre o substrato na forma de filme fino sólido.

Tendo em conta o objetivo deste trabalho, que passa pela análise de amostras resultantes da aplicação de revestimentos PVD por arco catódico, é importante aprofundar o método que será utilizado para obter os produtos finais a analisar.

2.3. PVD por Arco Catódico

O processo de deposição física na fase de vapor por arco catódico é um dos processos mais comuns na aplicação de revestimentos do tipo PVD neste momento. O processo tem vindo a ter um papel importante na indústria, principalmente no que diz respeito ao aumento do tempo de vida das ferramentas que reveste, assim como em novas aplicações ainda em desenvolvimento [26].

Como qualquer processo PVD, este ocorre numa câmara de baixas pressões, na maioria das vezes mesmo em vácuo, onde ocorre a vaporização do material a depositar, sendo este depois transportado até ao substrato que se pretende revestir. Quando se encontra perto da superfície a revestir ocorre a condensação do mesmo e consequente depósito sobre a superfície referida. Forma-se assim um filme fino sólido a que se pode chamar revestimento.

2.3.1. Processo

O processo começa com a incidência de um arco, formado por uma descarga de alta corrente e baixa tensão através de um gás altamente ionizado sobre os “*targets*” que contêm o material do revestimento e que ao mesmo tempo são o cátodo no processo [27]. A temperatura local vai aumentar para níveis elevadíssimos, podem rondar os 15000°C, e vai provocar pequenas crateras no “*target*” devido à remoção de material. O arco vai-se extinguindo e reincidindo em novas crateras nas áreas próximas. Isto provoca com que haja a ilusão de movimento do arco.

O cátodo arrefecido por água, conhecido como “cátodo frio”, é a fonte mais utilizada neste tipo de deposição de revestimentos [27]. Ao ser atingido pelo arco vai projetar jatos do seu material, no estado gasoso, a uma velocidade que pode chegar aos 10 km/s.

Este jato é constituído por iões do material altamente ionizados e partículas. A quantidade e tamanho das partículas presentes no jato de material expelido pelo “*target*”, depende do ponto de fusão do material presente no mesmo e da velocidade do arco. Para materiais com um ponto de fusão mais baixo e para uma velocidade de arco mais lenta, obtêm-se partículas com um maior diâmetro, enquanto se a velocidade for mais rápida e o material tiver um ponto de fusão mais alto, as partículas vão ser mais pequenas [27].

É possível observar a incidência do arco, a cratera e o resultado da libertação do material na Figura 2.6.

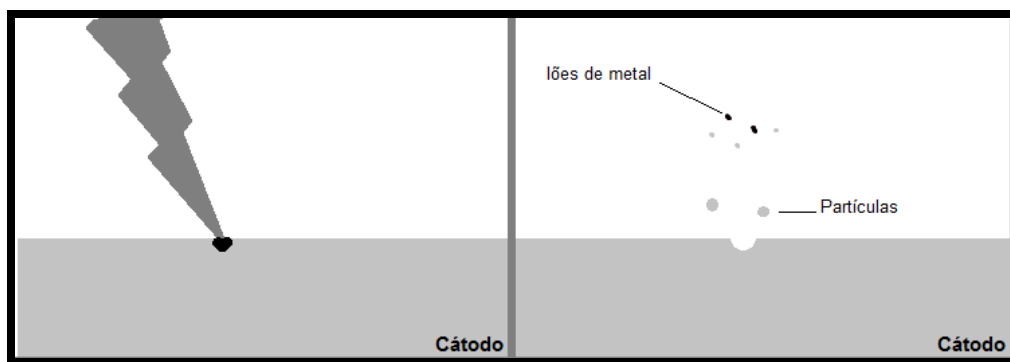


Figura 2.6 - Representação esquemática da incidência do arco no *target*

Uma exagerada libertação de macro partículas, que como referido são libertadas junto com os iões do material a depositar, resulta da incidência do arco sobre o cátodo durante muito tempo e consequente ponto de evaporação muito longo. Estas partículas, também conhecidas por “*droplets*” são depositadas com o revestimento, podendo isto acontecer em toda a extensão do mesmo, o que vai prejudicar o seu desempenho.

Pode-se reduzir o número de partículas libertadas ao longo do processo reduzindo a corrente do arco, aumentando a distância entre os “*targets*” e o substrato a revestir, aumentando a pressão do gás ou aplicando um campo magnético coaxial para aumentar a densidade do plasma [27].

Para se obter um arco estável é necessário que se utilize uma corrente mínima, que pode variar de 10-50 A para materiais com um baixo ponto de fusão, como o bronze ou o titânio (1900 K), e 300-400 A para materiais refratários, como o tungstênio (3700 K). Quanto à tensão, os valores podem variar entre os 15 e os 100 Volt, dependendo da facilidade de movimento dos elétrons do cátodo para o ânodo [27].

Mattox falou da dissipação de energia ao longo do processo à volta do arco. É possível observar na Figura 2.7 as várias formas de dissipação dessa mesma energia [27].

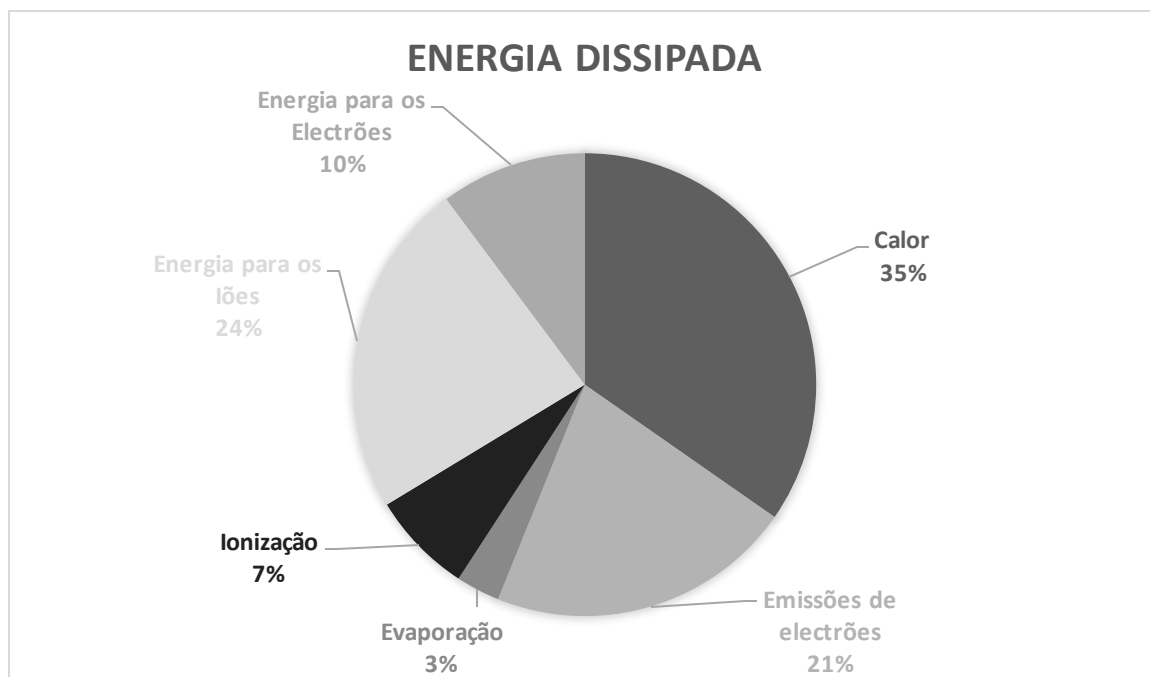


Figura 2.7 - Energia dissipado em torno do Arco

O movimento do arco é afetado por diversos fatores presentes na câmara de trabalho, desde a composição dos gases e sua pressão, até ao material de que o cátodo é feito e impurezas no ambiente. A presença de campos magnéticos também influencia o movimento do arco, que é totalmente aleatório no caso destes não existirem [27]. Ao colocar um campo eletromagnético controlado é possível ter algum controlo sobre o comportamento do arco, que é um dos principais problemas deste processo. Ao fazer isto, é possível garantir que este percorra toda a superfície do cátodo de forma rápida, fazendo assim com que a sua superfície fique totalmente erodida com o decorrer do processo.

Como exemplo de controlo de arco por campo magnético, no caso de um “*target*” circular, o movimento na ausência de campo magnético é aleatório mas incide mais no meio, provocando uma erosão superior nesta área em relação ao resto do mesmo. Ao aplicar um campo magnético leve, o movimento vai continuar a incidir mais no meio, mas já de uma forma mais controlada, percorrendo um movimento em espiral. Se se aplicar um campo magnético mais forte, o movimento do arco vai ser totalmente controlado por uma relação entre o ângulo que o campo faz com a superfície do “*target*” [27].

Durante o processo de evaporação pode ser introduzido um gás reativo que pode provocar reações de dissociação, ionização ou excitação com o fluxo de iões do material a depositar, provocando assim uma condensação e formação de um revestimento composto.

Como exemplo prático, é possível observar na Figura 2.8 a aplicação de um revestimento de nitreto de titânio pelo processo referido. O arco incide no target que contém Titânio, este vai evaporar e libertar iões de titânio que vão ser transportados até ao substrato. No processo é introduzido como gás reativo o azoto, N_2 , que ao reagir com os iões de titânio vão fazer com que se deposite nitreto de titânio numa camada sólida sobre a peça a revestir. Fica-se assim com um revestimento de nitreto de titânio aplicado pelo método de arco catódico.

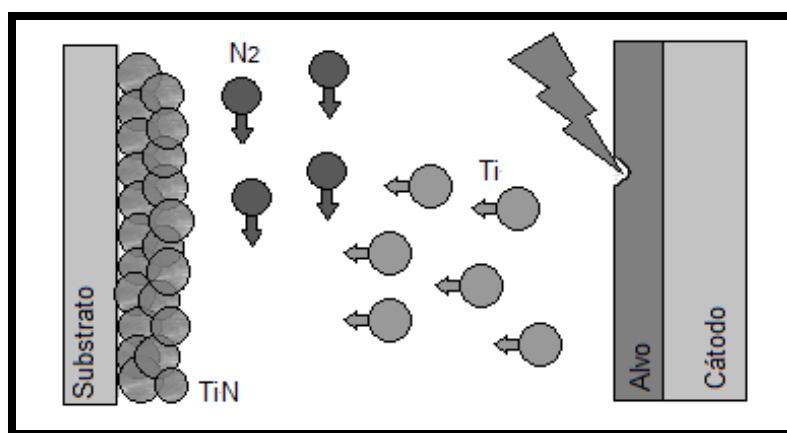


Figura 2.8 - Processo PVD por Arco catódico

2.3.2. Sistema de deposição física a partir da fase vapor por arco

Para se elaborar o processo nas perfeitas condições e garantir que todas as variáveis inerentes ao revestimento são respeitadas, é necessário realizar-se o processo numa unidade de trabalho própria para o efeito.

Uma unidade de trabalho, preparada para a elaboração do tipo de revestimento estudado, necessita de ter componentes para garantir que cada tarefa seja realizada sem qualquer problema. O cumprimento de cada tarefa pelo seu respetivo componente garante que no final a unidade consiga um processo sem falhas e um revestimento respeitando o pretendido.

Para a elaboração de um revestimento PVD por arco, a unidade de trabalho tem de contar com pelo menos os componentes base para a elaboração do processo que são [25]:

- Bombas de Vácuo;
- Câmara de vácuo arrefecido;
- Cátodos/*Targets* e respetivas fontes de alimentação;
- Fixador de Substrato;
- Fonte de alimentação de controlo do substrato;

- Alimentador e controlador de gases, inertes e/ou reativos;
- Controlador de pressão, muitas vezes associado ao controlo de gases;

Para além dos componentes base, a unidade de trabalho pode ainda conter aquecedores radiantes, equipamento eletrónico para aquecimento ou sistema de limpeza de substrato, usando iões gerados com a descarga do arco [28].

Na Figura 2.9 é possível observar uma unidade de trabalho onde se pode realizar um revestimento de um substrato recorrendo ao método PVD por arco. Na mesma figura estão representados:

1. Targets/cátodos, ligados às suas respectivas fontes de alimentação representadas por AC;
2. Sistema de controlo de pressão;
3. Aquecedor radiante, alimentado pela fonte de alimentação representada por AA;
4. Câmara de vácuo onde tudo é montado;
5. Alimentador de gases, com controlo de fluxo e pressão para gases reativos ou gases de suporte ao processo. Muitas vezes aparece diretamente associado ao componente 2;
6. Substrato a revestir;
7. Fixador de substratos com sistema rotativo, alimentado pela fonte de alimentação representada por AR;
8. Termómetro, importante para controlar as temperaturas ao longo do revestimento;

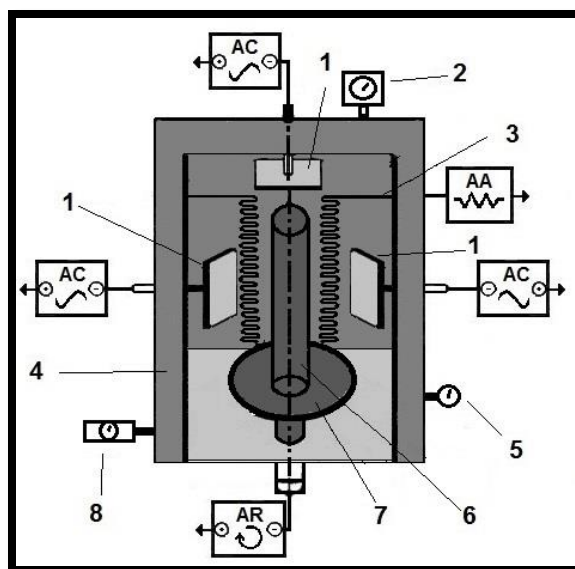


Figura 2.9 - Componentes de uma unidade de revestimentos PVD por arco

De todos os componentes referidos, existem alguns que merecem principal destaque devido à sua importância no processo e alterações que podem trazer ao funcionamento do mesmo. De referir a importância dos cátodos, que também são conhecidos no meio por

evaporadores, pois é através deles que se definem a maior parte das características do revestimento. O número, o material, a disposição, são parâmetros que ao serem alterados vão permitir ter algum controlo sobre as propriedades finais do revestimento.

Os cátodos têm duas características que os distinguem entre si, a sua geometria e o tipo de movimento que o arco imprime sobre a superfície do cátodo. Em termos de geometria é possível encontrar cátodos com forma circular, retangular ou cilíndrica. Tanto os retangulares como os cilíndricos podem estar disponíveis num bloco inteiro, ou pequenas partes montadas numa maior. Isto possibilita uma melhor adaptação aos vários modelos de máquinas a que se pode aplicar este tipo de *targets*.

Na Figura 2.10 é possível ver um conjunto de vários targets de Zircónio com as várias geometrias referidas anteriormente, sendo depois apresentada na Figura 2.11 cada uma das geometrias individualmente. Nesta última, em 2 e 3, é possível observar claramente a composição de um target maior a partir de vários mais pequenos, como já havia sido dito.



Figura 2.10 - *Targets* de várias geometrias de Zircónio da marca PLANSEE

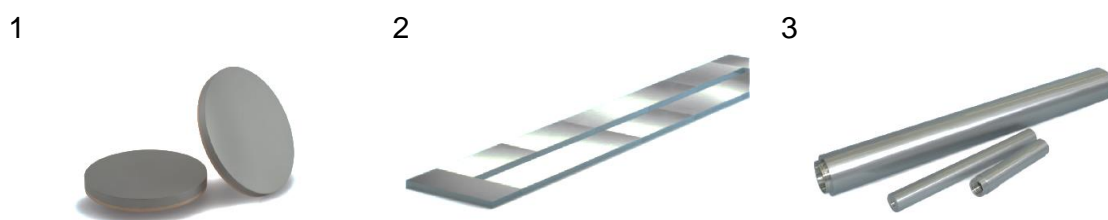


Figura 2.11 - Várias geometrias dos Targets da marca PLANSEE (1-Circular, 2-Retangular, 3-Cilindrico)

Quanto ao movimento do arco, é possível classificar os evaporadores em três classes distintas. São elas *Random Arc*, *Weakly Steered Arc* e *Steered Arc* [25].

- **Random Arc** – Neste caso, os evaporadores não estão equipados com qualquer tipo de campo magnético limitador e o arco move-se livremente pela superfície do *target*.
- **Weakly Steered Arc** – Aqui existe um pequeno campo magnético que define os limites da área de trabalho, mas que não influencia o arco em si

nem a velocidade do mesmo. Na maioria das vezes não existe distinção entre o *Weakly Steered Arc* e o *Random Arc*.

- **Steered Arc** – Existe um campo magnético forte que aumenta a velocidade do arco e faz com que o arco se mova de forma determinada pelo formato do campo magnético externo aplicado.

Na indústria, o mais comum são os cátodos retangulares ou circulares com *random arc* ou *weakly steered arc*. No que diz respeito a medidas, quanto aos cátodos circulares são encontrados mais regularmente nos diâmetros entre 50 e os 150 mm, os retangulares nas medidas de 200 a 1000 mm de comprimento e 100 a 150 mm de largura. Outras medidas poderão ser encontradas mesmo não sendo muito usuais [25].

2.3.3. Materiais envolvidos no processo

Os processos PVD permitem, pela sua versatilidade, aplicar uma vasta gama de materiais de revestimento em quase todo o tipo de substratos.

Quanto aos substratos, estes podem ser constituídos dos mais diversos materiais, desde metais, cerâmicos ou até polímeros [29]. Estes devem já apresentar a forma final da peça que se pretende, apenas necessitando levar o revestimento para ficar terminada. É necessário ter particular atenção com a limpeza das superfícies dos substratos, pois a condição desta no fim do processo vai ser determinada pela limpeza, ao remover contaminantes indesejados antes da deposição do revestimento. Com a limpeza também se tem por objetivo a preparação de uma superfície o mais homogênea possível, que assim como as técnicas de armazenamento podem ficar registadas de forma a poder reproduzir-se todo o processo novamente [30].

Os principais materiais utilizados para revestimentos por PVD são os carbonetos, os nitretos e os óxidos [31]. Nos materiais a depositar, recairá uma especial atenção sobre os nitretos, devido aos revestimentos a serem estudados na parte prática (nitreto de titânio, nitreto de cromo e nitreto de alumínio e titânio).

Os revestimentos de nitretos são extremamente duros. Os nitretos na sua fase sólida apresentam um comportamento frágil à fratura, mas quando aplicados na forma de revestimento assumem a tenacidade do material base onde é aplicado. Apresentam boa condutividade térmica e elétrica, boa adesão, um baixo coeficiente de atrito e são estáveis e inertes do ponto de vista químico. Sendo aplicados por PVD os revestimentos de nitretos têm como principal característica a melhoria da resistência das superfícies onde são aplicadas ao desgaste abrasivo e adesivo [31].

A presença de defeitos como fendas e poros têm uma influência direta no comportamento deste tipo de revestimentos, sendo a resistência à corrosão a característica mais afetada [32]. Logo no caso dos nitretos, as condições de deposição e consequente qualidade do revestimento vão assumir um papel muito importante no seu processo de aplicação. Para reduzir este tipo de problemas existem várias soluções, mas todas se centram em torno dos mesmos princípios, a melhoria das condições de deposição e o impedimento de agentes corrosivos atingirem o substrato. Na prática, podem referir-se algumas como o melhor controlo dos parâmetros do processo para um consequente maior

controle sobre as condições de deposição, ou a aplicação de multicamadas ou uma camada de nitretos intermédia, para melhorar as condições de deposição do revestimento principal e proteger o substrato.

No caso específico do nitreto de titânio, apresentou-se durante uma década como um caso de sucesso. Foram muitos os melhoramentos que trouxe para as ferramentas e componentes de engenharia, a níveis de resistência ao desgaste, resistência à oxidação e corrosão, principalmente nos casos de ambientes de trabalho adversos e agressivamente corrosivos [33]. O nitreto de titânio confere uma cor dourada às peças que reveste, é caracterizado por uma dureza que pode variar dos 2000 aos 2850 HV, para carga de teste de 25 gramas, e continua a dominar a indústria no que diz respeito à resistência ao desgaste nos materiais de ferramentas e partes de mecanismos [33],[34],[35].

Os revestimentos de nitreto de cromo apresentam excelentes propriedades na resposta à corrosão e ao desgaste. Depois de comprovar que era um processo viável, observou-se também que comparativamente com os outros revestimentos do mesmo género, como por exemplo o TiN ou o TiAlN, este seria o de mais fácil aplicação. A sua granulação fina e estrutura de baixas tensões permite a deposição de filmes mais espessos do que o habitual nos outros tipos de PVD, chegando a ser utilizados filmes de 10 a 25 μm . Os revestimentos de nitreto de cromo apresentam uma coloração cinzenta ao substrato e podem ser encontrados em várias qualidades, que no caso da dureza podem variar de 1750 HV até 2650 HV, para cargas de 25 gramas. O CrN é mais vantajoso do que o TiN no caso de substratos mais macios, e é uma alternativa de sucesso em processos a elevadas temperaturas [34],[25].

O sucesso dos revestimentos PVD das primeiras gerações, como o nitreto de titânio, levou ao desenvolvimento das segundas e terceiras gerações de revestimentos PVD como são os nitretos de titânio e alumínio [36]. Este revestimento foi originalmente criado para a maquinação de materiais abrasivos e o custo da sua aplicação é ligeiramente superior à aplicação de TiN [37]. As ferramentas revestidas com este tipo de revestimento apresentam-se num tom preto e podem possuir durezas de 2375 HV a 3560 HV dependendo da qualidade e espessura aplicada [38]. A sua principal vantagem é a formação de um filme fino, denso, bastante adesivo de Al_2O_3 que previne a difusão do oxigénio para o material de revestimento, assim como a sua baixa condutividade, que se apresenta como vantagem para a maquinação. Em termos de corte interrompido, este apresenta um desempenho ligeiramente inferior ao TiN [39].

2.3.4. Revestimentos multicamada

Com o passar dos tempos e a aplicação do método, a juntar à constante necessidade de evolução, passou-se de uma estrutura de revestimento de uma única camada para uma multicamada. Os revestimentos em estrutura multicamada apresentam propriedades mecânicas e tribológicas superiores aos de camada única [40].

Existem várias formas de revestimentos multicamada, desde a aplicação de revestimentos em que a sua composição vai mudando gradualmente, até revestimentos que apresentam várias camadas de materiais diferentes, como por exemplo uma camada de nitretos entre o substrato a revestir e o revestimento em si [25], [41]–[43].

Na Figura 2.12 é possível observar esquematicamente os tipos de revestimentos supra referidos. Desde o revestimento mono camada, ao revestimento multicamada (apresentado no esquema por várias camadas de c1 a c5), assim como o revestimento gradual, apresentado como revestimento em gradiente.

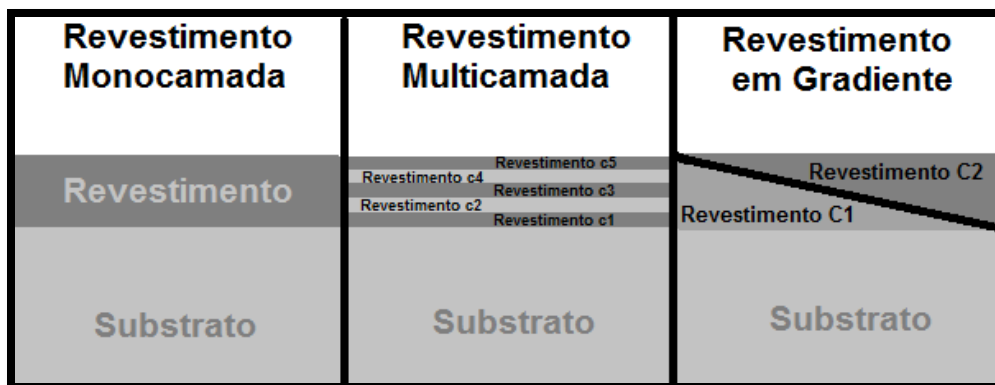


Figura 2.12 - Esquema dos vários tipos de revestimento multicamada.

As principais vantagens deste tipo de revestimentos são a possibilidade de aplicação de camadas de interface, o grande número de camadas que se pode aplicar e as propriedades diferentes que cada uma pode apresentar [44].

As camadas de interface têm como função aumentar a capacidade de adesão do substrato, assim como tornar mais suave a transição das propriedades do substrato para as propriedades do revestimento. Ao adicionar uma camada de proteção ao desgaste do substrato e reduzindo a probabilidade de aparecimento de buracos no revestimento. durante o processo, pode também contribuir para que o material a revestir não influencie as características do revestimento [44].

A aplicação de várias camadas, de diferentes propriedades mecânicas, vai provocar uma alteração tanto a nível de concentração de tensões na zona da superfície, como nas condições de propagação das fissuras [44].

As diversas propriedades das diferentes camadas aplicadas podem influenciar as propriedades da superfície, contribuindo separadamente cada uma com a sua característica individual. Entre estas características podem aparecer algumas como resistência à corrosão, isolamento térmico, condutividade elétrica ou adesão ao substrato [44].

Nos processos de PVD em que se utiliza plasma é mais fácil a produção de revestimentos multicamada e multimaterial. O processo é muito versátil e permite a aplicação de uma vasta gama de materiais, teoricamente em quase todo o tipo de substratos [23], [44].

2.3.5. Vantagens e Desvantagens

Para além de todas as vantagens do processo PVD referidas nos subcapítulos anteriores como a redução do atrito, aumento do tempo de vida da ferramenta, melhoria na resistência ao desgaste, entre outras, o processo de aplicação de PVD por arco tem

algumas vantagens específicas em relação aos outros processos. Vantagens essas que conduzem à escolha deste tipo de aplicação de revestimentos PVD, em prol das outras técnicas de aplicação possíveis.

Entre as vantagens do processo é possível salientar algumas que assumem um papel importante na escolha de Arco [25], [27].

- É apresentado como um processo de simples manuseio.
- A pesquisa desenvolvida sobre o processo e a experiência acumulada ao longo dos anos em que o processo já foi aplicado, permitiu que qualquer material que não se tornasse gasoso à temperatura a que o revestimento é feito, pudesse ser revestido.
- É o processo com a maior taxa de deposição.
- Apresenta uma taxa de evaporação muito superior ao *sputtering*, mesmo não conseguindo atingir os mesmos níveis da evaporação térmica.
- É um processo muito versátil. A evaporação pode acontecer a partir de superfícies sólidas, permite montar os cátodos em qualquer disposição que permita ter os melhores resultados.
- A produção abundante de gases e de íons de revestimento permite um alto fluxo de íons para limpeza por pulverização e modifica as propriedades do revestimento por bombardeamento durante a deposição.
- Baixas temperaturas de deposição, abaixo dos 200°C, permitem aderência suficiente para algum tipo de aplicações.
- A baixa tensão torna o processo mais atrativo do ponto de vista da segurança.

As maiores desvantagens apresentadas pelo processo são:

- Muitas vezes, junto com o processo de evaporação que ocorre no cátodo, são libertadas pequenas partículas ou gotas fundidas de material do mesmo, os referidos *droplets*, que se vão depositar junto com o revestimento. Isto pode fazer com que estas estejam presentes em toda a extensão do revestimento [27].
- O aumento da rugosidade, que ocorre devido à aplicação dos revestimentos PVD, também é uma desvantagem. Para processos que necessitem de rugosidades mais baixas e toleranciamentos mais apertados, a aplicação deste tipo de revestimentos pode tornar o processo inviável. Este aumento de rugosidade está muitas vezes ligado à presença de *droplets* ao longo de toda a superfície [45].

2.3.6. Aplicações

Pelo método PVD por Arco têm sido aplicados revestimentos duros e resistentes ao desgaste, com alguns microns de espessura, tanto para fins decorativos como funcionais na indústria [27].

Em termos de indústria, a deposição de TiN, ZrN, TiC, Ti(C,N), (Ti,Al)N, CrN, DLC é muito frequente num vasto leque de ferramentas, sendo as mais significantes as ferramentas de corte e os moldes para a injeção de plásticos [27].

A sua deposição sob a forma de revestimentos decorativos também é muito frequente. São revestimentos decorativos que apresentam uma elevada resistência ao desgaste e uma vasta gama de cores. Estas podem ser manipuladas pela deposição de diversos componentes, tais como o TiN (dourado), Zr(CN) (dourado-amarelo), ZrN (bronze), TiC (preto), Ti(N,C) (rosa, violeta, etc) e ainda várias outras combinações possíveis [27].

Indústrias como a automóvel, aeronáutica e outras indústrias do setor dos transportes, assim como ferramentas para manuseio de químicos ou alimentos são dos principais utilizadores dos revestimentos PVD [46].

As suas vantagens no que diz respeito à resistência ao desgaste, tornam os revestimentos PVD uma das principais soluções para peças que trabalham em ambientes onde o desgaste é uma constante. Peças como rolamentos, engrenagens, pistões, válvulas e rotores são muito frequentemente revestidas pelo processo PVD [46].

Componentes sujeitos a erosão por partículas ou sujeitos a arranhões também são uma das principais aplicações dos revestimentos PVD. É frequente encontrar-se este tipo de revestimentos em pás de turbinas, ou componentes de compressores, assim como em lentes aplicadas em ótica [46].

Em crescimento emergente, aparece também a indústria biomédica, pois as características dos revestimentos PVD como a resistência à corrosão, a sua biocompatibilidade e o facto de não ser tóxico, associado às suas propriedades mecânicas tornam a sua aplicabilidade cada vez mais presente.

2.3.7. Revestimentos PVD na indústria dos moldes.

O processo de moldação de plásticos é extremamente agressivo para as superfícies de trabalho, principalmente as que se encontram em contacto com o material fundido. Temperaturas elevadas, ataques químicos e elevada abrasão relacionada com plásticos reforçados com fibras, são algumas das características que tornam o ambiente da moldação extremamente duro para os moldes [43]. Todos estes fatores provocam uma redução do tempo de vida das ferramentas e da qualidade do processo, o que para além de custos adicionais pode provocar defeitos na peça final.

Os revestimentos já são aplicados em moldes há algum tempo [19]. O caminho para melhorar o processo e aumentar o tempo de vida das ferramentas passa pela melhoria da resistência ao desgaste e à corrosão, tendo os nitretos já mostrado serem resistentes tanto ao desgaste, como à corrosão de ambientes quimicamente agressivos [43].

Os revestimentos de nitreto de titânio dominaram a indústria de revestimentos em aço durante mais de uma década [33]. Ao revestir uma ferramenta em aço com TiN vai-se melhorar a resistência ao desgaste, tanto abrasivo como adesivo, assim como a resistência à corrosão. Tudo isto se traduz numa melhoria da performance da ferramenta, principalmente em zonas críticas como as de contacto com o material fundido [31]. Para temperaturas superiores a 500 °C, os revestimentos de TiN começam a ter alguns problemas de oxidação, e acima dos 700 °C, estes oxidam completamente perdendo todas as suas propriedades de proteção ao desgaste [39].

Depois de vários anos de aplicação de sucesso do nitreto de titânio por PVD, os revestimentos de TiAlN e de TiCN foram reconhecidos como uma melhoria nas aplicações em aços sujeitos a alta tensão e a condições abrasivas. A sua estabilidade térmica acima dos 700 °C é decisiva para o uso em situações em que uma melhor resistência à oxidação é necessária, como o caso da indústria da moldação por injeção [34].

O nitreto de cromo combina a resistência ao desgaste, característica de um revestimento duro, com a capacidade de proteção contra ataques químicos, logo aplicada pelo método PVD é uma boa alternativa para o revestimento de ferramentas aplicadas a este tipo de processo [43]. Muitos técnicos em várias indústrias, que têm vindo a utilizar o TiN e o TiAlN, consideram o CrN uma melhor opção [34].

Por todas as razões acima referidas é possível olhar para os revestimentos PVD como uma solução bastante válida para os problemas mais comuns da moldação por injeção. Este tipo de revestimentos combina a resistência à corrosão e ao desgaste necessários para proteger as superfícies da ferramenta moldante durante a injeção de plásticos [47]. Ao resolver estes problemas está-se a introduzir uma melhoria que pode trazer um maior tempo de vida para as ferramentas usadas e uma melhor performance do processo. Isto vai-se traduzir numa produção mais eficiente, com reduzido tempo de paragem para manutenção, assim como menores probabilidades de obtenção de peças com defeito e consequente redução de custos.

3. Procedimento Experimental

3.1. Preparação de amostras

De modo a compreender o comportamento dos revestimentos, tentou-se preparar uma gama de amostras que permitisse ilustrar todas as formas mais comuns observadas nas ferramentas moldantes presentes na indústria. Para isso procurou-se ilustrar as superfícies planas, curvadas e cantos que caracterizam a maioria dos moldes.

Considerando tudo o que foi referido, projetou-se e modelou-se três tipos de amostras representadas na Figura 3.1. Amostras planas representadas pelo número 1, amostras em degrau representadas pelo número 2 e as amostras curvas representadas pelo número 3.

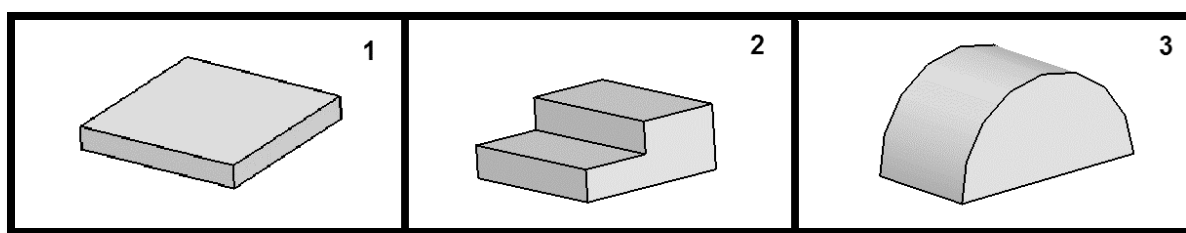


Figura 3.1 - Projeto de amostras modeladas em CATIA V5R19

A escolha do material para a produção das amostras recaiu sobre o aço de nome comercial PM 300 IMPAX SUPREME, da empresa FRAMADA (Ovar, Portugal). É um aço muito comum no fabrico de cavidades moldantes, está presente no grupo dos aços e ligas não ferrosas para moldes e está identificado pelo número 1,2738 e pelas cores laranja-amarelo-laranja.

Este aço é fornecido temperado e revenido, apresenta uma dureza que pode variar entre os valores de 300 HV e 350 HV, a sua constituição química está detalhada na Tabela 3.1 e as suas características mecânicas na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 - Composição química do aço PM300 IMPAX SUPREME, presente na ficha técnica do mesmo

Elemento Químico (%)	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	S	Outros
Máximo	0,42	0,40	1,60	2,25	0,30	1,20	-	0,010	
Mínimo	0,32	0,20	1,25	1,80	0,15	0,85	-	-	

Tabela 3.2 - Características mecânicas do aço PM300 IMPAX SUPREME, presente na ficha técnica do mesmo, à temperatura de 20 e de 200°C

Temp. (°C)	Densidade (Kg/m³)	Coefficiente de expansão térmico (por °C a partir de 20 °C)	Condutividade térmica (W/m °C)	Módulo de Elasticidade (N/mm²)	Calor específico (J/kg °C)
20	7800	12,7E-6	28	205000	460
200	7750	-	-	200000	-

As amostras planas e em degrau foram obtidas através de barras de perfil retangular, gentilmente fornecidos pela empresa PRIFER (Vagos, Portugal), resultantes de porções não utilizadas na fabricação dos seus moldes, e as curvas através de barras de perfil circular gentilmente fornecidas pela própria FRAMADA (Ovar, Portugal).

Para se obter as amostras planas e de degrau começou-se por cortar pequenos quadrados de 15 mm de lado e 3 mm de espessura para as planas, 7 mm para as de degrau, da barra de perfil retangular. Para isto utilizou-se uma máquina de corte manual, *Struers Lobotom*, com um disco abrasivo da marca BUEHLER, de referência 95B2201, com 1,8 mm de espessura e uma lâmina do tipo HHH, indicado para durezas superiores a 600 HV.

O passo seguinte é garantir a homogeneidade de todas as amostras, para isso usou-se uma retificadora KENT KGS-63SD presente no Laboratório de Tecnologia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Universidade de Aveiro (UA). Foi usado um avanço de 0,02 mm/passagem acompanhado por lubrificação, até se obter o tamanho pretendido para cada tipo de amostra. Para terminar, foi feito um polimento com várias passagens num avanço de 0,01 mm, já sem lubrificação, de maneira a se obter uma superfície o mais regular possível.

As amostras planas foram retificadas para os 2 mm de espessura e as de degrau para 6 mm. No caso das de degrau, foi feita uma segunda retificação de 3mm aproximadamente a meio, com o intuito de se obter o degrau. Com este processo fabricaram-se 20 amostras planas e 5 de degrau.

A Figura 3.2 representa de forma resumida todo o processo de obtenção das amostras planas e de degrau, onde são seguidos os seguintes passos:

1. Bloco do aço PM 300 IMPAX SUPREME;
2. Pequenas barras já cortadas com o perfil nas dimensões pretendidas;
3. Paralelepípedos obtidos a partir das barras com as espessuras diferenciadas para as amostras planas ou de degrau;
4. Amostras planas;
5. Amostras de degrau;

- A. *Struers Lobotom* e disco abrasivo, utilizados para fazer os cortes necessários das peças de 1 para 2 e de 2 para 3.
- B. KENT KGS-63SD utilizado para retificar os paralelepípedos para as dimensões finais das amostras;

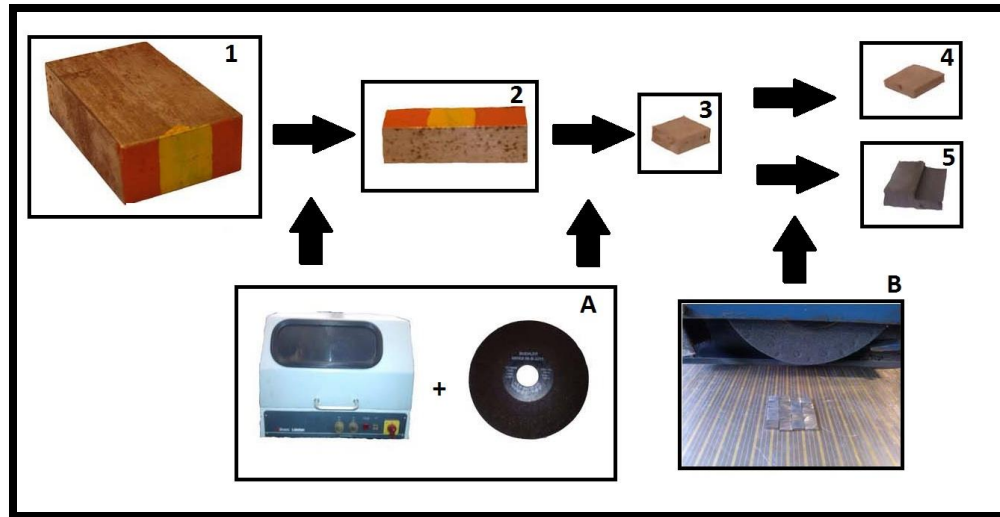


Figura 3.2 - Resumo do processo para obtenção das amostras planas e de degrau

No que às amostras curvas diz respeito, partiu-se de uma barra de perfil circular de diâmetro 20,5 mm, esta foi passada no torno, um PINACHO S-90/200, do mesmo laboratório, com o objetivo de atingir o diâmetro de 20 mm. Depois disso, usando a mesma máquina de corte manual e o mesmo disco referidos anteriormente, cortou-se o cilindro a meio ficando com duas amostras no formato representado por 3 na Figura 3.1.

A Figura 3.3 mostra o resumo da obtenção das amostras de superfície curva, onde se identificam os passos seguintes:

1. Barra de perfil circular de aço PM 300 IMPAX SUPREME;
2. Amostras de superfície curva;
- A. PINACHO S-90/200 onde se torneou a barra de perfil circular dos 20,5 mm de diâmetro para 20 mm
- B. *Struers Lobotom* e disco abrasivo, utilizados para fazer os dois cortes que levam a barra 1 até às amostras 2.

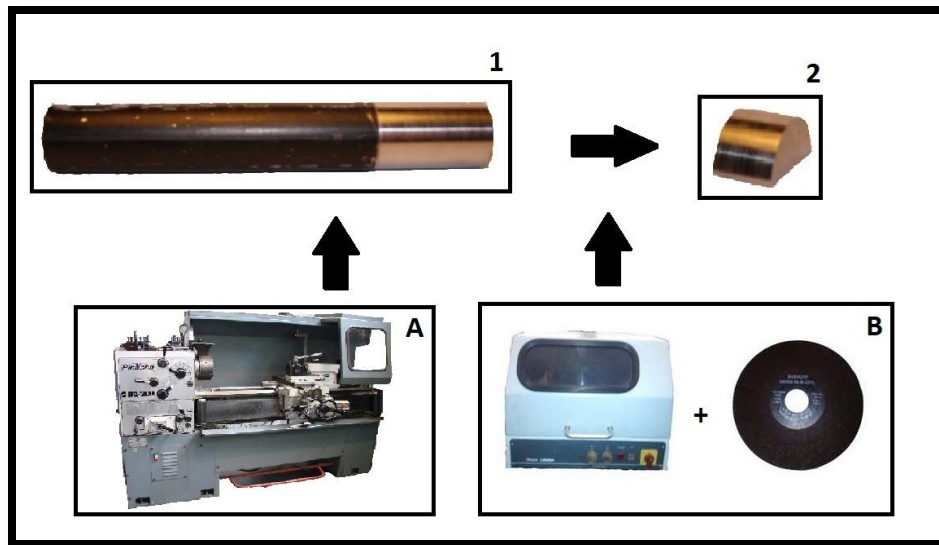


Figura 3.3 - Resumo do processo para obtenção das amostras curvas

Sendo assim, a Figura 3.4 ilustra as amostras finais obtidas pelos processos supra referidos, que em comparação com a Figura 3.1 se mostram bastante semelhantes. Na Figura 3.4 as amostras estão identificadas por:

1. Amostra plana;
2. Amostra em degrau;
3. Amostra curva;

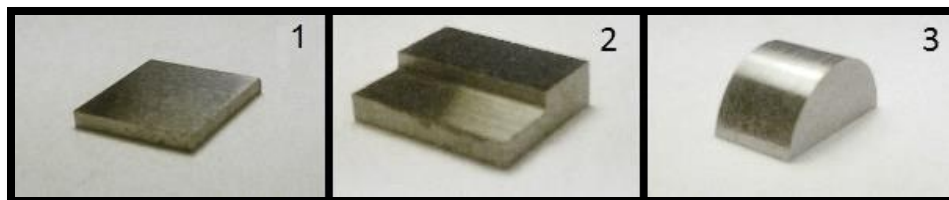


Figura 3.4 - Amostras finais, já maquinadas e prontas a revestir

3.2. Aplicação de revestimentos

3.2.1. Preparação das peças a revestir

Para revestimentos funcionais o processo de aplicação de revestimento é semelhante para todo o tipo de peças a revestir, independentemente da aplicação que terão no futuro.

O processo utilizado na empresa PRIREV (Vagos, Aveiro) para a deposição dos revestimentos funcionais, que são objeto de estudo nesta dissertação, é a deposição física a partir da fase de vapor (PVD) por arco.

As peças são recebidas e devidamente desembaladas, de forma a evitar ao máximo o risco de danos causados no produto a revestir. Todos os processos efetuados por operadores são manuseados de forma cuidada, sempre com o recurso a luvas de nitrilo.

No caso dos revestimentos funcionais é analisado o brilho do substrato a revestir, pois o processo de preparação para peças de alto brilho é diferente da preparação para as restantes.

Peças de alto brilho são limpas e desengorduradas com cloreto de metileno, tendo especial cuidado em zonas de difícil acesso que possam requerer algum tratamento específico da parte do operador. Após esta limpeza e remoção de gorduras, a superfície é tratada com pasta de diamante “Hyprez” da marca Sutafer LDA, sendo utilizadas as granulometrias 1,3,6,8,14 dependendo do brilho da peça. Após isto, a peça é sujeita a uma limpeza final com acetona e propanol (C₃H₈O).

Para o outro tipo de peças, o processo é ligeiramente diferente. As peças são recebidas e desembaladas da mesma maneira, passando também pela limpeza com o cloreto de metileno. Depois as peças passam para uma fase de “*pre-coat*” onde são submetidas a decapagem, impacto de pequenas esferas de vidro com 5 µm de diâmetro através de ar comprimido. Este processo vai ajudar a remover alguns depósitos que tenham passado despercebidos. De seguida a peça passa pelos ultra-sons e volta ao “*pre-coat*”, para garantir assim que esta está preparada para revestir.

Caso a câmara de deposição esteja pronta, as peças estão em condições de serem revestidas. O que na maioria das vezes acontece é que as peças são preparadas com alguma antecedência, de forma a aproveitar ao máximo o tempo de trabalho da máquina onde se aplica o revestimento. Assim sendo, as peças são colocadas numa estufa enquanto esperam para serem revestidas. A Tabela 3.3 representa de forma resumida todos os passos de preparação até agora referidos.

Tabela 3.3 - Resumo da preparação das peças funcionais a revestir

Tipo de Peças	1ª Fase	2ª Fase	3ª Fase	4ª Fase	5ª Fase
Peças de Alto Brilho	Limpeza com Cloreto de Metileno	Limpeza com Pasta de Diamante	Limpeza com Acetona e Propanol	Revestir	-
Peças Regulares	Limpeza com Cloreto de Metileno	Decapagem com Esferas	Passagem pelos Ultra-Sons	Decapagem com Esferas	Revestir

3.2.2. Processo de aplicação do revestimento

Depois do processo de preparação dos substratos, as peças encontram-se prontas a revestir.

A máquina utilizada no processo para revestir foi uma MA 1000 da marca Microcoat, como é mostrado na Figura 3.5. Este modelo já não se encontra no mercado. A MA 1000 funciona com um sistema de 9 cátodos circulares, *random arc*, do material a depositar, estando eles dispostos aos pares em todas as paredes da câmara, exceto na parede oposta à porta que apresenta 3.



Figura 3.5 - Microcoat MA 1000

Todas as fases do processo acontecem dentro da câmara da MA 1000 e os seus parâmetros são controlados pelo *software* da própria máquina, presente no seu computador interno.

No caso específico da PRIREV, o processo está dividido em 6 fases denominadas: Aquecimento do Substrato, *Glow*, *Dearcing*, MIB, Deposição e Arrefecimento. Os parâmetros a introduzir dependem do tipo de revestimento que se vai fazer, tendo cada um as suas características e parâmetros que podem variar de empresa para empresa. O *software* permite controlar os parâmetros de cada uma das fases, como a pressão da câmara, temperatura, tensão aplicada, indicação dos cátodos a ligar e os tempos em que cada uma destas ações acontece. As primeiras fases têm como objetivo a preparação do substrato para receber o revestimento. A penúltima fase detalha o processo de deposição. Na fase de deposição, no caso dos revestimentos estudados, existem 3 subfases, as duas primeiras dizem respeito a garantir a adesão do material e apenas na última se deposita o revestimento que se pretende.

Em média cada ciclo de revestimento funcional demora oito horas, sendo a primeira parte, o aquecimento do substrato, responsável por metade desse tempo.

A Tabela 3.4 representa as características fornecidas pela empresa para aplicação de cada um dos revestimentos estudados e a Figura 3.6 mostra as peças maquinadas depois de aplicado o revestimento.

Tabela 3.4 - Características tabeladas dos revestimentos da PRIREV

Reves.	-	Dureza (HV)	Temp. Oxidação (°C)	Ra (μm)	Coef. Atrito	Espessura (μm)	Cor
Nitreto de Titânio	TiN	2500 ±400	500±50	0,2	0.65 - 0.70	2 – 4	Dourado
Nitreto de Crômio	CrN	2100 ±300	700±50	0,2	0.50 - 0.60	2 - 6+	Cinzento Prateado
Nitreto de Alumínio e Titânio	AlTiN	4000 ±500	800±50	0,15	0.40 - 0.55	2 - 3	Antracite

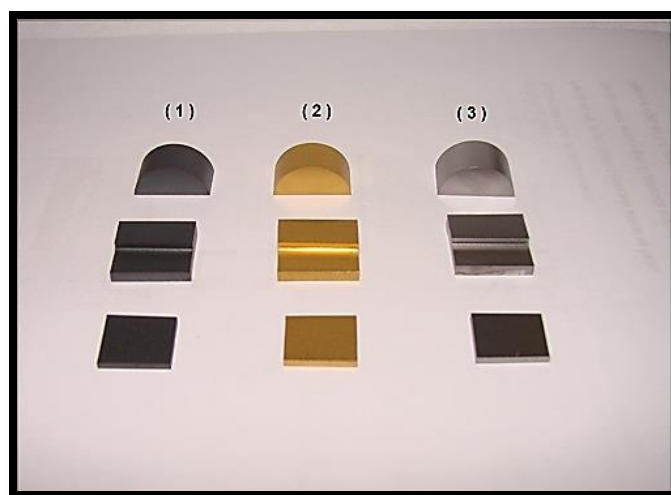


Figura 3.6 - Amostras revestidas (1-AlTiN, 2-TiN e 3-CrN)

3.2.3. Limpeza da máquina

No final de cada ciclo é necessário recuperar a máquina no menor tempo possível para se iniciar um novo processo.

Normalmente, no final de cada processo, apenas se faz uma limpeza com ar comprimido a toda a câmara, de forma a garantir que partículas e resíduos restantes do processo anterior não possam interferir com o processo seguinte.

O processo de PVD não garante que apenas os substratos sejam revestidos. Toda a câmara da máquina acaba por receber involuntariamente, mesmo que em menores quantidades, o material de revestimento. Cada ciclo tem um grau de contaminação para a câmara, que vai influenciar o processo seguinte. Quando ao fim de vários ciclos, esse grau de contaminação compromete a qualidade do revestimento seguinte, em vez da normal limpeza a ar comprimido, a câmara vai para manutenção, onde é decapada pelo processo

de ar comprimido e esferas, que vai permitir reduzir esse grau de contaminação para valores mínimos.

Feito isto, a MA 1000 está pronta para fazer vários ciclos novamente.

3.2.4. Controlo de qualidade

Para os revestimentos funcionais existem essencialmente dois tipos de testes efetuados pela PRIREV para garantir o controlo da qualidade. São eles o teste de adesão e a medição da espessura pelo método Calotest.

O teste de adesão do revestimento não passa de uma tentativa de decapagem, como a utilizada na preparação dos substratos e na manutenção da MA 1000, por ar comprimido e esferas. O objetivo deste teste é garantir que o revestimento resiste a essa decapagem e apresenta a adesão necessária.

A medição da espessura é feita através do método Calotest. Este método baseia-se na análise de uma marca, deixada na peça revestida, por uma esfera de diâmetro conhecido, a uma força programada. Para se medir as marcas causadas pela esfera é utilizado um microscópio stereo LEICA MZ 7.5 onde se observa a marca de forma circular e onde é possível tirar as medidas necessárias para calcular a espessura do filme. O observado é semelhante ao esquema da Figura 3.7, onde “d” representa o diâmetro do círculo menor, “D” o diâmetro do círculo maior e o “t” a espessura do filme.

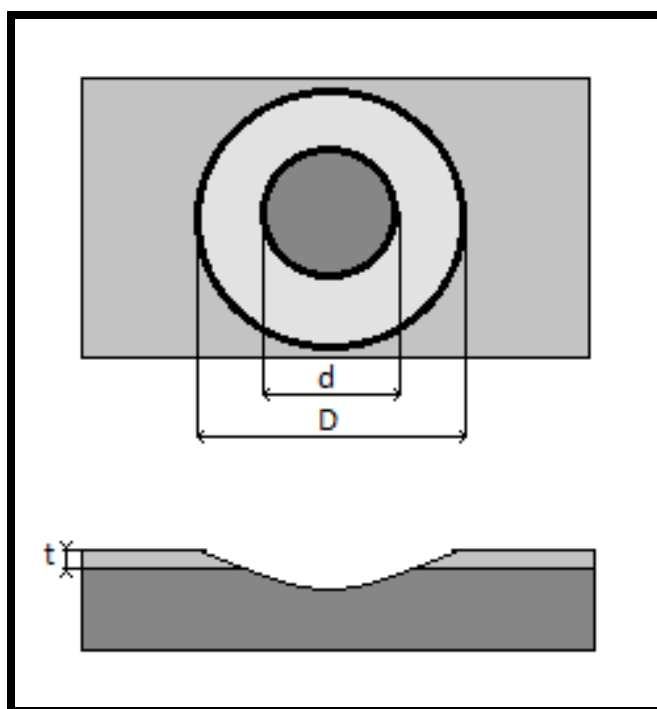


Figura 3.7 - Esquema do Calotest

Com os dados fornecidos pela Figura 3.7 é possível chegar ao valor da espessura “t” através da equação (1).

$$t = \left(R^2 - \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right)^{0,5} - \left(R^2 - \left(\frac{D}{2} \right)^2 \right)^{0,5} \quad (1)$$

Na equação (1), para além das variáveis apresentadas na Figura 3.7, aparece o “R”, que representa o raio da esfera utilizada para realizar a marca.

Se os resultados de ambos os testes forem satisfatórios, as peças estão prontas a seguir para o cliente.

3.3.Caracterização dos revestimentos

Para o estudo da aplicação dos revestimentos PVD à indústria de moldação por injeção é necessário elaborar mais alguns testes aos mesmos, para além dos testes feitos de fábrica para garantir a sua qualidade.

3.3.1. Medição de Rugosidades

Foram efetuadas medições de rugosidades antes e depois do processo de deposição dos revestimentos. Seria importante perceber as alterações da aplicação dos variados tipos de revestimento pelo processo estudado, sendo que a condição da superfície onde são aplicados tem influência direta nas condições do produto final.

Foi utilizado um rugosímetro HOMMEL TESTER T1000 com um apalpador T1E que possui ponta de diamante 90º, raio de 5 µm, tem capacidade de medição de 80 µm e resolução de 0,01 µm. Este material encontra-se no Laboratório de Processos de Conformação Plástica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

O principal cuidado a ter foi a limpeza da superfície, de modo a garantir que o valor da rugosidade a ser medido não iria ser influenciado por partículas que poderiam estar presentes na mesma. Esta é a rugosidade média, representada por “Ra”.

Com o objetivo de garantir uma maior abrangência dos resultados apresentados, foram testadas todas as situações críticas em que as peças podem ser solicitadas. No caso das amostras planas, era visível a direção de retificação e polimento. Assim, optou-se por fazer várias medidas nas extremidades e no centro da amostra, considerando ambos os sentidos: sentido da retificação e perpendicular ao mesmo. É possível observar isto na Figura 3.8 identificado por “1”. Após serem revestidas, todas as amostras foram testadas nas mesmas direções que tinham sido anteriormente para existir um termo de comparação.

No que diz respeito às amostras de degrau, as rugosidades foram medidas da mesma maneira, nas extremidades e centro, mas aqui as medições foram efetuadas nos diferentes degraus. É possível observar os 3 sentidos de medição tanto no degrau superior como inferior na Figura 3.8 identificado por “2”.

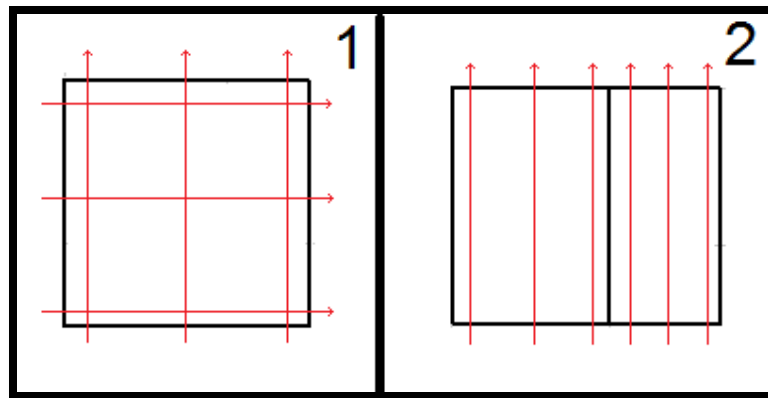


Figura 3.8 - Direções em que se mediram as rugosidades (1-amostra plana, 2- amostra de degrau)

3.3.2. Medição de Durezas

A medição das durezas foi feita no Laboratório Tribologia e Engenharia de Superfícies, num SHIMADZU HMV-2000 identificado na Figura 3.9.

Saber a influência dos revestimentos na dureza da peça revestida é um dos parâmetros mais importantes para a caracterização dos mesmos. Sabe-se que a dureza vai variando ao longo da espessura do revestimento. De modo a testar isso foram aplicadas diferentes cargas para registrar o comportamento deste ao longo de diferentes profundidades. As cargas utilizadas foram 25, 50, 100, 200, 300, 500 e 1000 grama força. Como as cargas são inferiores a 1000 gf está-se a trabalhar no domínio das micro-durezas.

O SHIMADZU utiliza o método da dureza de Vickers para obter o valor da dureza. Este método consiste na medição da marca deixada na peça por um indentador de diamante com a forma de uma pirâmide quadrangular após a aplicação de uma carga. Este indentador vai ser pressionado contra a peça com as cargas supra referidas, sendo a marca tanto maior quanto menor for a dureza da peça a testar.

A dureza de Vickers é definida pela relação entre a carga aplicada e as dimensões da marca deixada e traduz-se na seguinte equação:

$$HV = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

Aqui F representa a carga de teste em kgf, e o d a medida da diagonal da marca deixada pelo indentador em mm [48].

A medição da diagonal é feita através da aproximação de duas linhas aos vértices, conhecidas como indicadores. São elaboradas 2 medidas para cada marca, considerando os pares de vértices opostos, e é feita a média aritmética para se obter a medida a usar como “d”.

A dureza de Vickers deve ser representada na forma de “a HV b”, onde “a” é a dureza e b é a força usada em kgf. Como por exemplo 140 HV 30 para uma dureza de 140 na escala de Vickers, para uma carga aplicada de 30 kgf.



Figura 3.9 - Medidor de dureza SHIMADZU HMV-2000

As marcas são invisíveis a olho nu e para se obter as medidas usam-se duas lentes de menor e maior ampliação. A lente de menor ampliação serve para garantir a distância necessária entre testes, que é seis vezes o tamanho da marca da penetração. A lente de maior ampliação serve para se conseguir ver melhor as condições e os limites da marca, assim como os indicadores. Toda esta informação é mostrada no LCD do próprio equipamento, onde se pode encontrar uma imagem semelhante à esquematizada na Figura 3.10.

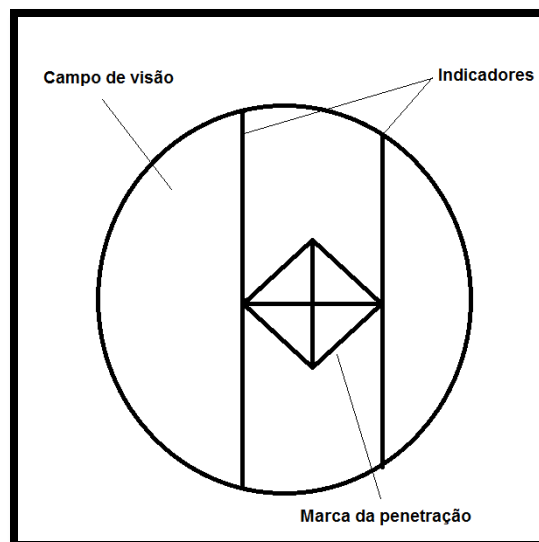


Figura 3.10 – Visão esquemática do LCD incorporado no SHIMADZU HMV-2000

3.3.3. Nanoindentação

Ao observar os resultados da medição de dureza identificou-se a necessidade de obter medições mais detalhadas e para isso decidiu-se proceder à nanoindentação das amostras. Seria de esperar que os valores das durezas estabilizariam para pequenas cargas, na dureza do filme sem influência do substrato, assim como para cargas maiores, quando apenas se estivesse a medir o substrato. Para os valores maiores isso verificou-se, para os valores mais pequenos, inferiores a 25 gf, isso não foi possível de observar. Para estes valores inferiores, mesmo com o auxílio da lente de maior ampliação, já não era possível identificar a marca deixada pelo indentador na superfície da amostra. Sendo assim, para a carga mínima do equipamento, 10 gf, não foi possível efetuar qualquer medição.

Para proceder à nanoindentação foi utilizado um NHT (Nanoindentation Tester) incluído na torre da CSM *Instruments* do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, como o da Figura 3.11.

Este equipamento permite um processo quase automático e a aplicação de cargas inferiores. Essas cargas vão permitir observar o comportamento do revestimento nas zonas mais superficiais, onde o substrato já tem menos influência.



Figura 3.11 – Torre CSM *Instruments*

Este processo permite calcular a dureza e o módulo de elasticidade de uma forma muito semelhante à anterior. A ponta de um indentador, de forma e dimensões conhecidas, posicionada perpendicularmente à superfície da amostra, penetra a mesma com uma carga crescente pré definida. Ao atingir o valor máximo, a carga é reduzida e é possível observar o retorno elástico do material. Este teste deve ser efetuado usando cargas que levem o material até à sua zona plástica, deixando uma deformação permanente para ser analisada. Quanto maior e mais profunda for a marca deixada na peça, menor será a dureza do material a analisar.

O resultado deste teste é traduzido num gráfico profundidade/carga aplicada, como o da Figura 3.12, que vai ser analisado pelo *software* característico do equipamento e que permite calcular diversas propriedades do material da amostra, entre eles a dureza e o módulo de elasticidade.

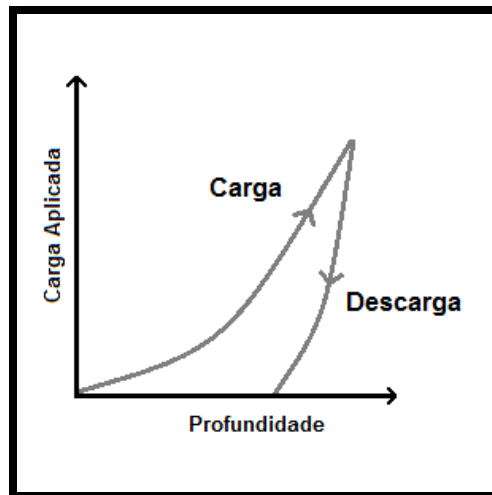


Figura 3.12 - Gráfico de leitura do NHT (Nanoindentation Tester)

Para que todo o processo ocorra da melhor forma e se obtenham resultados não alterados, existem alguns detalhes a que o fabricante chama a atenção. O seu não cumprimento pode ter influência direta nos resultados e deturpar assim a análise que se está a efetuar. Para garantir a fiabilidade dos resultados é necessário garantir que:

- Existe uma perpendicularidade da superfície a analisar e do indentador do NHT;
- A peça está fixa e não se move durante a medição;
- A superfície encontra-se limpa e sem poeiras;
- Não existem alterações de temperatura durante a medição;

Se todos estes passos forem cumpridos, tem-se todas as condições para se obter resultados fiáveis para a medição da dureza e do módulo de elasticidade, ou módulo de *Young*.

3.3.4. Difração de Raio-X (XRD)

A difração de raio-x é um dos principais métodos de caracterização e identificação de estruturas cristalinas.

Este método consiste no bombardeamento da amostra por um feixe de raio-x, que vai penetrar na rede cristalina, vai ser difratado e posteriormente registado. Em função dos dados obtidos, como o ângulo de incidência e dispersão, a polarização, a energia e o comprimento de onda, é possível concluir determinadas informações sobre a estrutura cristalográfica, propriedades físicas e composição química do material em análise.

Ao fazer incidir um feixe de raio-x monocromático, de comprimento de onda pré-definido (aproximadamente 1,54 Å), sobre determinado ângulo, a difração ocorre apenas quando a distância viajada pelo raio é refletida pelos sucessivos planos e difere num número inteiro de comprimentos de onda fazendo com que estes se encontrem em fase, com os máximos e mínimos das duas ondas a coincidir. Ao variar o ângulo de incidência, a distância dos planos da rede cristalina vai-se comportar segundo a Lei de Bragg, traduzida pela equação (3).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Nesta equação “ λ ” é o comprimento de onda da radiação incidente, “ d ” é a distância entre os planos atômicos da rede cristalina, “ θ ” é o ângulo de incidência do raio e “ n ” apresenta-se como um número inteiro que determina a ordem de difração. A lei de Bragg foi usada inicialmente para explicar a interferência do raio-X através de cristais e mais tarde aplicada ao estudo de estruturas de diferentes materiais [49].

O processo foi realizado num sistema Siemens D5000 presente no mesmo laboratório onde se realizou a nanoindentação, que se pode observar na Figura 3.13.



Figura 3.13 – Espectrómetro de difração de Raio-X Siemens D5000

Ao passar para a forma gráfica, o ângulo de incidência (2θ) e a intensidade resultante dos picos de radiação difratada, também designados por picos de Bragg, obtém-se um padrão que representa as características da amostra, semelhante ao da Figura 3.14.

As características obtidas no gráfico são comparadas com a base de dados da ICDD (*International Center of Diffraction Data*), que contém até ao momento mais de setenta mil compostos cristalinos identificados e mantem-se em constante atualização.

Quanto maior for o número de elementos e fases cristalinas, maior será também a dificuldade em identificar os compostos presentes. Sendo o trabalho facilitado pela ajuda do *software* característico (*X'Pert HighScore*), que para além da aquisição dos dados e registo do gráfico, permite comparar os picos do mesmo com os vários elementos da tabela periódica e seus compostos.

Para o caso de peças revestidas é necessário ter em atenção o impacto do substrato nas medições, pois este é também analisado no processo. Para evitar isto, fez-se primeiro o teste da amostra do substrato, obtendo-se o espectro característico da amostra sem revestimento. Apenas de seguida se testou as peças revestidas. Depois de se obter o

espectro das amostras revestidas, e comparando com o espectro do substrato, torna-se mais simples diferenciar o que é revestimento e o que é substrato.

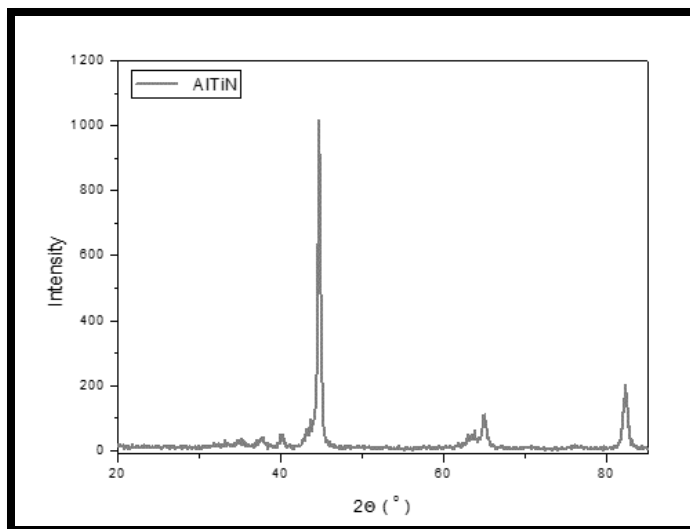


Figura 3.14 - Exemplo de Espectro retirado da Siemens D5000 (caso da peça revestida com AlTiN)

3.3.5. Microscopia Ótica

A microscopia ótica deste trabalho tem duas funções importantes no que à análise dos filmes diz respeito. A primeira está relacionada com uma visão preliminar sobre a alteração da superfície após a aplicação do revestimento pelo método PVD. A segunda função é uma primeira tentativa da medição da espessura do filme aplicado, já que este é um dado importante na caracterização dos filmes. Os resultados mais concludentes serão obtidos através de microscopia eletrônica, no entanto esta ferramenta permite uma visão e obtenção de resultados iniciais das amostras e dos revestimentos.

O microscópio utilizado para efetuar estas observações foi um microscópio ótico Nikon Eclipse LV150, calibrado no início de cada sessão de trabalho e coadjuvado por uma câmara Kappa DX20 L-FW ligada a um computador que corre um *software* de obtenção de imagem. Esta estação de trabalho encontra-se no Laboratório de Tribologia e Engenharia de Superfícies e pode ser vista na Figura 3.15.

Para efetuar a análise das condições da superfície, efetuou-se uma limpeza da mesma para remover partículas indesejadas. Observou-se as condições da superfície do revestimento nas partes mais regulares, nas extremidades e nos limites do revestimento, com o objetivo de observar a homogeneidade do mesmo, ao longo de toda a amostra.

Para efetuar as medições da espessura, as amostras planas mostradas na Figura 3.4, foram cortadas a meio, através da máquina de corte manual *Struers Lobotom* já utilizada para obter as amostras. A superfície cortada, secção transversal, foi polida de forma a se ficar com uma superfície mais regular onde a distinção substrato/revestimento fosse fácil de fazer. O polimento foi feito numa *Struers Rotapol-21* com água corrente e usando várias lixas, de granulometria 500, 1200 e 2400. De seguida, foi usado um pano com partículas de diamante e líquido refrigerante, de forma a aperfeiçoar a superfície. Todo o processo foi

acompanhado no microscópio em uso, com o intuito de apenas deixar de trabalhar a peça quando esta apresentasse as condições ideais.



Figura 3.15 - Estação de trabalho para a microscopia ótica

3.3.6. Microscopia Eletrónica de Varrimento de Eletrões (SEM)

A microscopia eletrónica permite obter uma análise mais detalhada da morfologia dos revestimentos aplicados.

O microscópio utilizado foi um HITACHI S4100, presente no Departamento de Engenharia dos Materiais e Cerâmica da UA e representado na Figura 3.16.

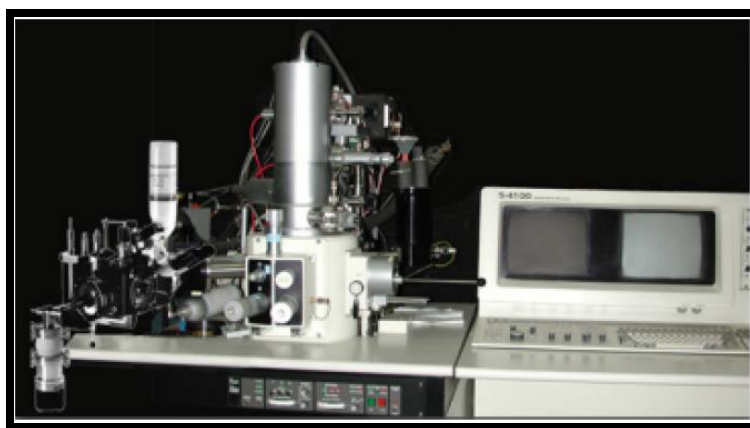


Figura 3.16 - HITACHI S4100

Observando as mesmas secções que na microscopia ótica, superfície e secção transversal, é possível ter uma alta ampliação da morfologia do revestimento, da espessura e da forma do filme, assim como do comportamento do mesmo em relação ao substrato.

O funcionamento do microscópio eletrônico consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra da qual vão surgir várias interações. Essas interações, na forma de diferentes tipos de sinal, são detetadas e resultam na aquisição de imagens que fornece informações sobre a morfologia, a estrutura cristalina e a composição química da amostra.

O microscópio em uso tem uma capacidade de ampliação de 50 a cerca de 100000 vezes e uma resolução elevada (2,5 a 10 nm). Existe um maior controle sobre a ampliação devido ao uso de eletroímãs em vez de lentes.

Existem alguns equipamentos opcionais que permitem ao microscópio fazer uma série de análises complementares e que tornam a caracterização da amostra em estudo muito mais completa. No caso específico deste estudo, foi utilizado um sistema de espectroscopia EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) associado ao próprio HITACHI S4100 para quantificar os elementos químicos presentes na amostra. Este sistema utiliza o raio-X resultante da incidência do feixe de elétrons, uma das interações referidas, e fornece mapas de raio-X e linhas de perfil da amostra. Os mapas e perfis permitem caracterizar a composição da amostra e a forma como estes elementos se distribuem na mesma.

4. Resultados Experimentais e sua Discussão

4.1. Amostras em estudo

Para o estudo realizado, foram utilizados cinco conjuntos compostos por cinco amostras cada. Cada conjunto apresentava:

- Três amostras planas;
- Uma amostra de degrau;
- Uma amostra curva;

Nesses conjuntos estavam presentes:

- Um conjunto de amostras sem revestimento, substrato;
- Um conjunto de amostras revestidas com nitreto de crômio;
- Um conjunto de amostras revestidas com nitreto de alumínio e titânio;
- Dois conjuntos de amostras revestidas com nitreto de titânio;

No caso específico dos conjuntos revestidos com nitreto de titânio, está-se a falar de dois conjuntos de amostras revestidas em dois ciclos de deposição diferentes, feitos em dias diferentes. Ao ter dois conjuntos de amostras, revestidas com o mesmo tipo de revestimento, é possível observar se a repetibilidade das características se mantém ao longo dos diferentes ciclos de deposição do mesmo revestimento. Estes dois conjuntos são identificados ao longo da dissertação por TiN(1) e TiN(2).

4.2. Caracterização da superfície das amostras

A análise da condição da superfície das amostras foi feita através de microscopia ótica. Na Figura 4.1 observa-se a superfície do substrato em baixa e alta ampliação.

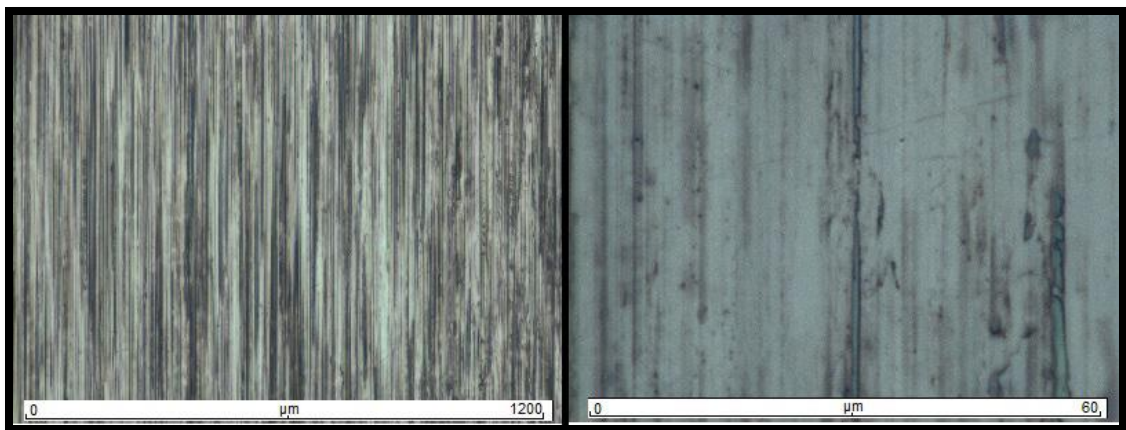


Figura 4.1 - Superfície do substrato antes do processo de revestimento, imagem de baixa e alta ampliação, respetivamente.

É possível observar algumas irregularidades na superfície orientadas no sentido de rotação da mó, oriundas da retificação da mesma, onde é perfeitamente notório o sentido em que a peça foi retificada.

4.3. Medição de rugosidades

A medição das rugosidades foi feita pelo processo explicado em 3.3.1, com recurso a um rugosímetro.

A Tabela 4.1 mostra os valores apresentados pelas amostras sem revestimento onde se efetuou a medição.

Tabela 4.1 - Medição de rugosidades das amostras de substrato

Tipo de Amostra	Sentido da medição	Número de amostras	Intervalo de valores (μm)	Ra médio (μm)
Amostras Planas	↑	20	[0,10;0,18]	0,13
	→		[0,23;0,36]	0,27
Amostras de Degrau	↑	5	[0,23;0,30]	0,27
	↓		[0,20;0,29]	0,24

No caso das amostras planas, na Tabela 4.1, o símbolo “↑” significa medição no sentido da retificação e “→” no sentido perpendicular à retificação. No caso das amostras de degrau “↑” significa a medição da rugosidade no degrau superior e “↓” no degrau inferior. Esta simbologia será usada em todos os gráficos e tabelas deste capítulo 4.3.

É possível observar que a rugosidade nas amostras planas é superior nas medições perpendiculares ao sentido de retificação, apresentando valores médios de $R_a=0,13 \mu\text{m}$ no sentido da retificação e $R_a=0,27 \mu\text{m}$ no sentido perpendicular.

Nas amostras de degrau, visto que as medições foram feitas na mesma direção, apesar de degraus diferentes, nota-se que a diferença de rugosidades entre os dois degraus é mínima. As amostras apresentam $R_a=0,27 \mu\text{m}$ no degrau superior e $R_a=0,24 \mu\text{m}$ no degrau inferior, o que mostra que a diferença é pequena, como seria expectável.

Após se efetuar o revestimento, as médias dos valores registados na medição da rugosidade média aritmética estão apresentados na Tabela 4.2.

A Figura 4.2 e Figura 4.3 representam o comportamento das rugosidades na superfície das amostras em estudo, são uma tradução gráfica para simplificar a interpretação da Tabela 4.1 e Tabela 4.2. A Figura 4.2 mostra ainda o efeito do tratamento antes de revestir na rugosidade das amostras planas.

Tabela 4.2 - Medições das rugosidades das várias amostras revestidas

Amostras	Amostras Planas	Ra (μm)	Amostras de Degrau	Ra (μm)
CrN	↑	0,39	↑	0,40
	→	0,44	↓	0,42
AlTiN	↑	0,77	↑	0,87
	→	0,80	↓	0,93
TiN (1)	↑	0,32	↑	0,44
	→	0,40	↓	0,48
TiN (2)	↑	0,65	↑	0,71
	→	0,77	↓	0,72

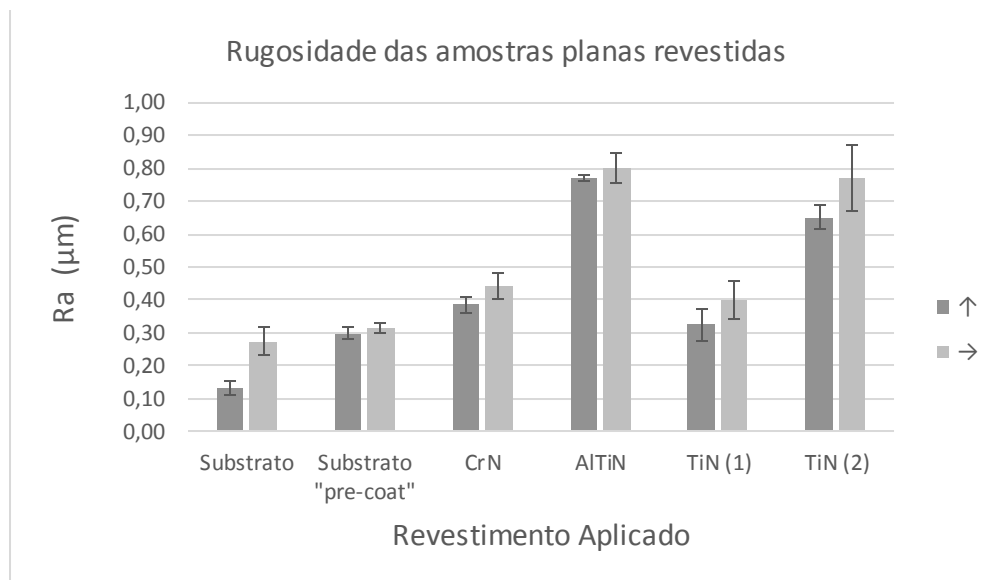


Figura 4.2 - Comportamento da rugosidade superficial das amostras planas após a aplicação do revestimento PVD

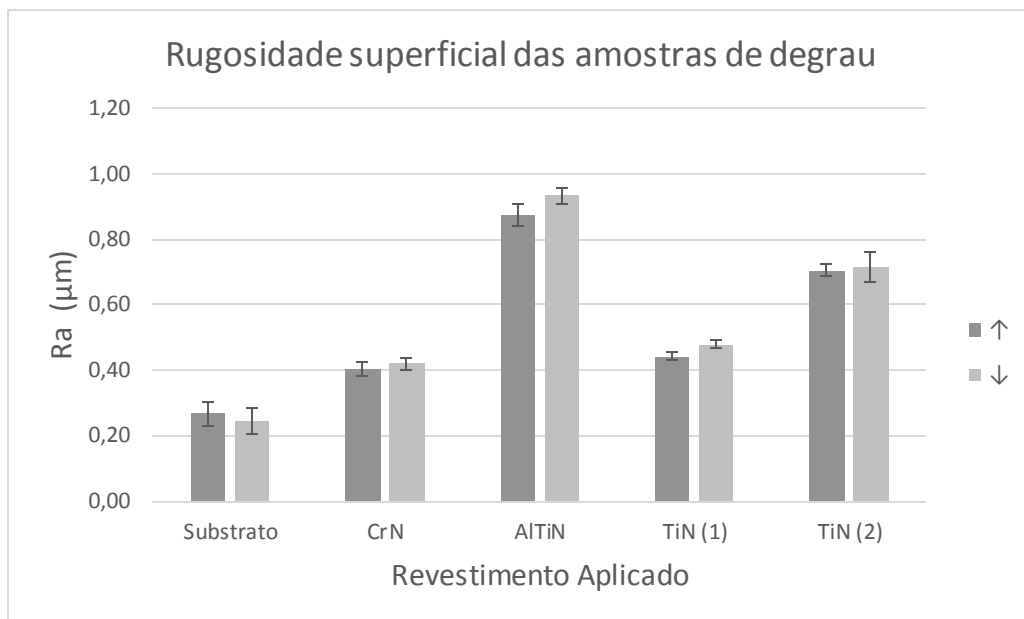


Figura 4.3 - Comportamento da rugosidade superficial das amostras de degrau após a aplicação do revestimento PVD

É possível notar que em todos os casos existe um aumento de rugosidade em relação ao substrato, sendo o AlTiN o revestimento que traduz o maior incremento a nível da rugosidade e CrN o mínimo.

Todos os revestimentos apresentam uma uniformização das rugosidades, independentemente do sentido das medições. A diferença entre os dois sentidos de medição, nas amostras planas antes de revestir, é reduzida devido ao tratamento “*pre-coat*”. Continua presente, mas torna-se mais ténue após a aplicação dos mesmos.

De notar também a diferença de rugosidade entre os dois ciclos do mesmo revestimento, TiN. Nas amostras planas, a diferença foi na ordem dos 0,33 μm e 0,37 μm para a direção de polimento e perpendicular, respetivamente. Nas amostras de degrau, a diferença entre os degraus inferiores foi de 0,27 μm e de 0,24 μm no degrau superior. Os valores das rugosidades de TiN (2) apresentam-se sempre superiores aos de TiN (1), sendo o TiN (2) aproximadamente 97% superior ao TiN (1) nas amostras planas e 55% superior nas amostras de degrau.

O erro destas medidas foi calculado utilizando o desvio máximo das medições experimentais, tanto no sentido negativo como positivo, garantindo assim que todas as medidas efetuadas em cada amostra estavam inseridas no intervalo representado.

4.4. Caracterização dos revestimentos

4.4.1. Caracterização Macroscópica das Amostras







A primeira caracterização feita às peças revestidas é em termos macroscópicos. Todas as peças foram analisadas nas superfícies que poderão ser críticas, como a curvatura da amostra curva ou o canto da amostra em degrau.

O objetivo será ver o aspeto da amostra após o revestimento e se esta aparenta ter algum defeito evidente a olho nu.

Nas tabelas seguintes, Tabela 4.3, Tabela 4.4 e

Tabela 4.5, estão representadas todas as amostras depois de revestidas. Apesar de duas amostras para o nitreto de titânio, apenas está representada uma, devido a serem do mesmo material e a apresentarem o mesmo aspecto.


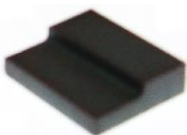

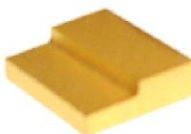

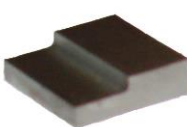
Tabela 4.3 - Amostras curvas revestidas

Vista 1	Vista 2	Amostra
		AlTiN
		TiN
		CrN

Os revestimentos apresentam-se regulares ao longo de toda a superfície, sendo apenas notório alguma irregularidade junto às arestas da base. Esta irregularidade não acontece devido a algum problema com o revestimento, nem ao processo de deposição, mas sim, devido à forma como as peças foram colocadas na máquina para revestir. Estando a base apoiada no porta-substratos, não sendo revestida, era de esperar a ocorrência deste tipo de fenómeno na zona de contacto entre o porta substratos e o substrato a revestir.

O objetivo desta observação seria a análise do comportamento do revestimento na superfície curva e nenhum deles mostrou qualquer problema visível ao nível macroscópico. Os três revestimentos apresentam um comportamento semelhante, tendo todos uma resposta positiva na sua aplicação em superfícies curvas.

Tabela 4.4 - Amostras de degrau revestidas







Vista 1	Vista 2	Amostra
		AlTiN
		TiN
		CrN

A Tabela 4.4 apresenta as imagens dos três revestimentos aplicados sobre as amostras de degrau. O objetivo seria observar o comportamento do revestimento na esquina do degrau, verificando a possível ocorrência de algum defeito que possa ser prejudicial para a aplicação a uma ferramenta moldante que tenha também qualquer tipo de esquina.

As amostras apresentam uma superfície regular na zona que se pretende observar, esquina do degrau. O revestimento não apresenta qualquer defeito visível nem irregularidade, o que se traduzirá num uso sem problemas quando aplicado a zonas de canto ou esquina.

A única irregularidade observada é a mesma que nas amostras curvas, junto às arestas da base, exatamente pela mesma razão explicada anteriormente.

Tabela 4.5 - Amostras planas revestidas

Vista 1	Vista 2	Amostra
		AlTiN
		TiN
		CrN

A

Tabela 4.5 apresenta as imagens dos três revestimentos aplicados sobre as amostras planas. À partida estas amostras seriam as que menos problemas trariam, o que se veio a confirmar. Eram amostras completamente planas, sem qualquer tipo de obstáculo à deposição do filme e isso verificou-se na qualidade do seu revestimento. Observou-se um revestimento totalmente uniforme, a nível macroscópico, ao longo de toda a superfície.

De salientar que os únicos problemas referidos foram as irregularidades junto à base, como nas anteriores. Numa situação normal, onde as peças a revestir têm os porta-substratos apropriados, estas situações são mínimas.

4.4.2. Caracterização Morfológica da Superfície

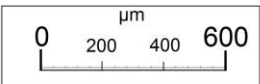
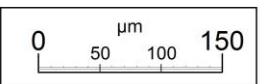
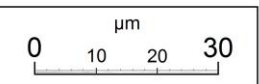
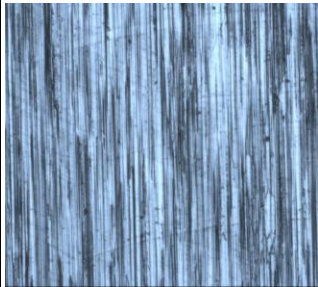


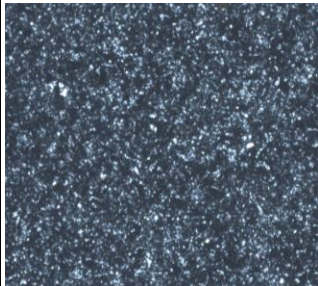
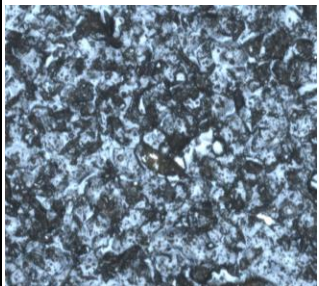
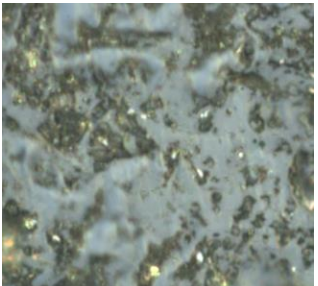
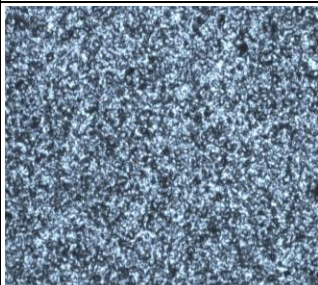
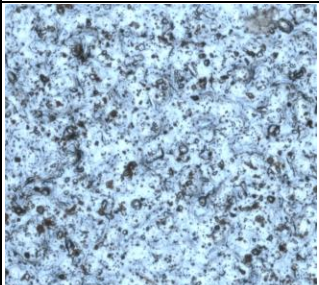
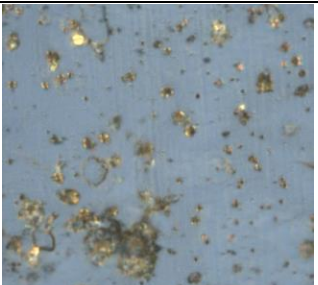
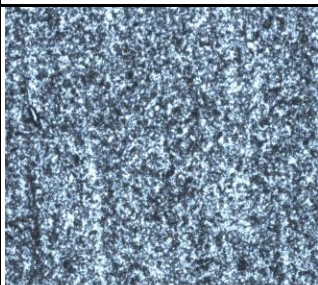
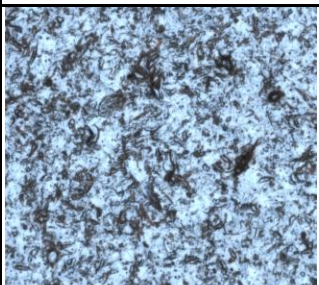
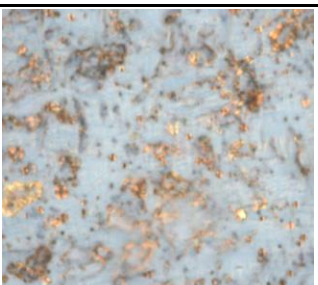
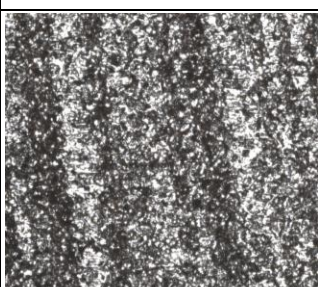
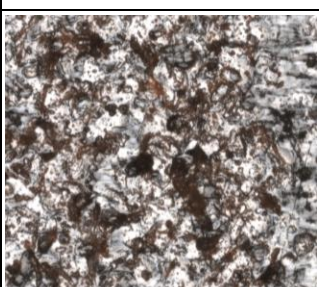
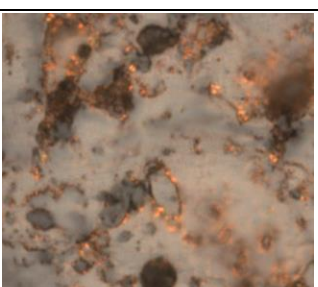
Como seria de esperar, a análise dos revestimentos não pode ser feita apenas a nível macroscópico. É necessário recorrer a mais algumas técnicas para caracterizar as amostras e respetivos revestimentos de forma mais completa.

Numa primeira parte, a caracterização morfológica das amostras foi feita com o auxílio do microscópio ótico e utilizando o processo referido em 3.3.5.

Um dos pontos que interessa caracterizar de forma detalhada é o comportamento do revestimento. Numa análise pela microscopia ótica é possível ter uma primeira visão de como fica a superfície após a aplicação dos vários tipos de revestimento.

A Tabela 4.6 apresenta a superfície das várias amostras, antes e depois de revestir, com três ampliações diferentes, sendo a “Ampliação 1” a de menor ampliação e a “Ampliação 3” a de maior ampliação.

Tabela 4.6 - Microscopia ótica de várias amostras

Ampliação 1	Ampliação 2	Ampliação 3	Amostras
			-
			Substrato
			Altim
			CrN
			TiN (1)
			TiN (2)

Nota-se que o comportamento do filme torna a superfície mais irregular do que antes de revestir. Essa irregularidade visível é coincidente com os aumentos de rugosidade verificados no ponto 4.3, sendo o CrN o componente com a superfície mais regular, consequentemente menos rugosa, e o AlTiN a superfície mais acidentada e mais rugosa.

Ao longo da superfície de todos os revestimentos é possível identificar algumas partículas. Para caracterizar essas partículas será utilizado o EDS durante a microscopia eletrônica. Os resultados estão apresentados desde a Figura 4.4 até à Figura 4.7.

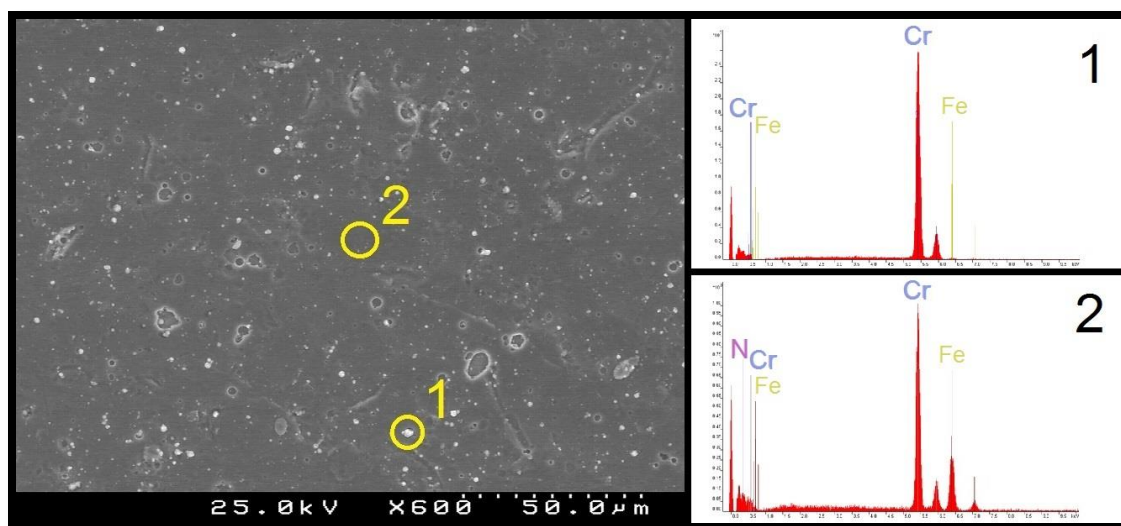


Figura 4.4 - SEM e EDS do revestimento CrN

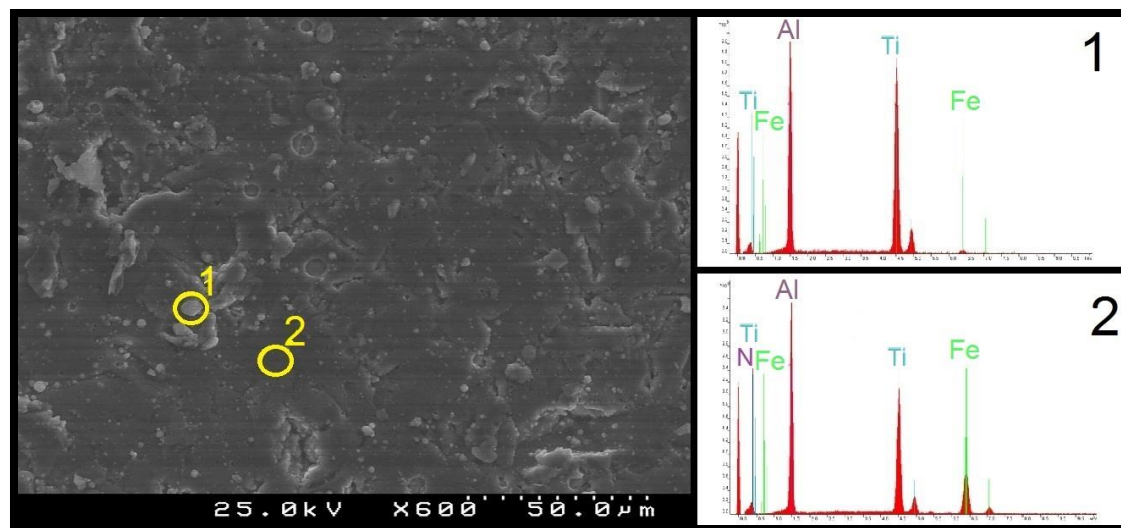


Figura 4.5 - SEM e EDS do revestimento AlTiN

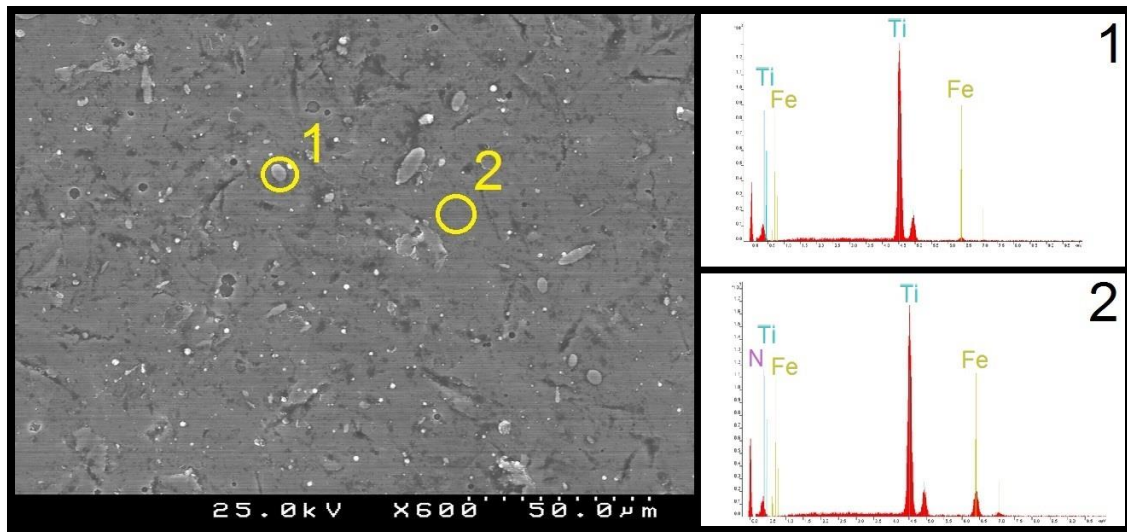


Figura 4.6 - SEM e EDS do revestimento TiN(1)

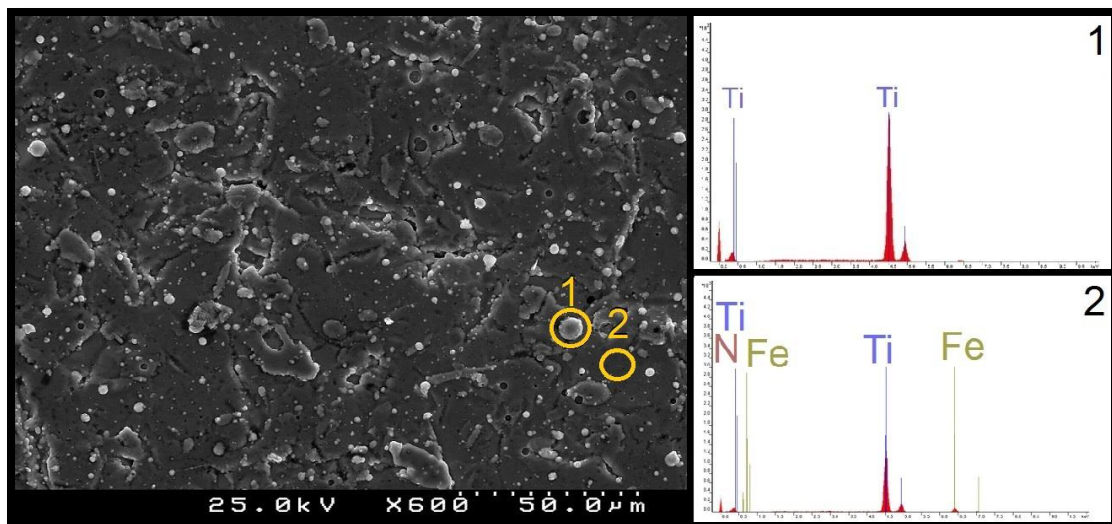


Figura 4.7 - SEM e EDS do revestimento TiN(2)

Em todas as imagens o resultado foi semelhante. Marcou-se as partículas referidas em todas com o número “1” e a superfície do revestimento com o número “2”.

No caso das partículas, foi possível identificar, através dos resultados do EDS, grandes quantidades do material presente do respetivo cátodo de cada ciclo. Também foi possível observar quantidades ínfimas de ferro na mesma, comparando com a zona “2”. Isto permite concluir que estes são os referidos *droplets* libertados pelo cátodo, que não vão reagir com o N_2 e ficam embutidos no restante revestimento que o rodeia. A presença de *droplets* já seria expectável, pois em revestimentos PVD por arco é bastante frequente, tal como o referido na literatura [50].

No caso do restante revestimento, identificado por “2” nas mesmas figuras, é possível observar o material relativo a cada revestimento aplicado (titânio no revestimento de nitreto de titânio, titânio e alumínio no revestimento de nitreto de alumínio e titânio e também

crómio no de nitreto de crómio), assim como azoto e ferro em quantidades residuais. Pode-se concluir daqui que está identificado o revestimento em análise. O elemento relativo aos cátodos utilizados e o azoto identificam os nitratos estudados e aplicados como revestimento. O ferro é identificado em quantidades residuais, ainda influência do substrato sobre o qual foi aplicado o revestimento.

Foi assim possível identificar a presença de todos os elementos esperados em cada um dos revestimentos. Foram também identificadas as partículas existentes no meio do revestimento como *droplets* provenientes do cátodo e muito comuns neste tipo de processo de revestimento.

4.4.3. Caracterização Morfológica da Secção Transversal

A secção transversal teve de ser analisada usando a microscopia eletrónica, pois as imagens de microscopia ótica não permitiam tirar qualquer tipo de conclusão. A linha de interface entre o revestimento e o substrato é tão ténue que o auxílio do EDS é essencial para definir o limite. Com estas ferramentas é possível observar o comportamento do revestimento ao longo da superfície e medir a sua espessura.

A Figura 4.8 é uma imagem retirada do microscópio eletrónico à secção transversal da amostra revestida com AlTiN. Esta demonstra o comportamento do revestimento ao longo da superfície do substrato. É possível observar a diferença do filme para o substrato, que foi confirmada através da análise EDS.

A medição realizada nos pontos 1 e 2 mostra que ambos se apresentam no domínio do filme e que quase não apresentam influência do ferro do substrato. Os elementos em grande quantidade são o alumínio e o titânio provenientes do revestimento e o ferro característico do substrato é apenas residual.

O ponto 3, zona de interface entre o revestimento e o substrato, apresenta um equilíbrio em termos de quantidade de titânio, alumínio e ferro. O crómio também aparece em pequenas quantidades e é proveniente da composição do substrato.

O ponto 4 já representa o domínio do substrato, onde a quantidade de ferro é a mais significativa. Continua a haver presença de titânio e alumínio proveniente do revestimento, mas em quantidades residuais. Com esta informação é possível obter uma aproximação do limite entre o filme e o substrato, também representado na mesma figura.

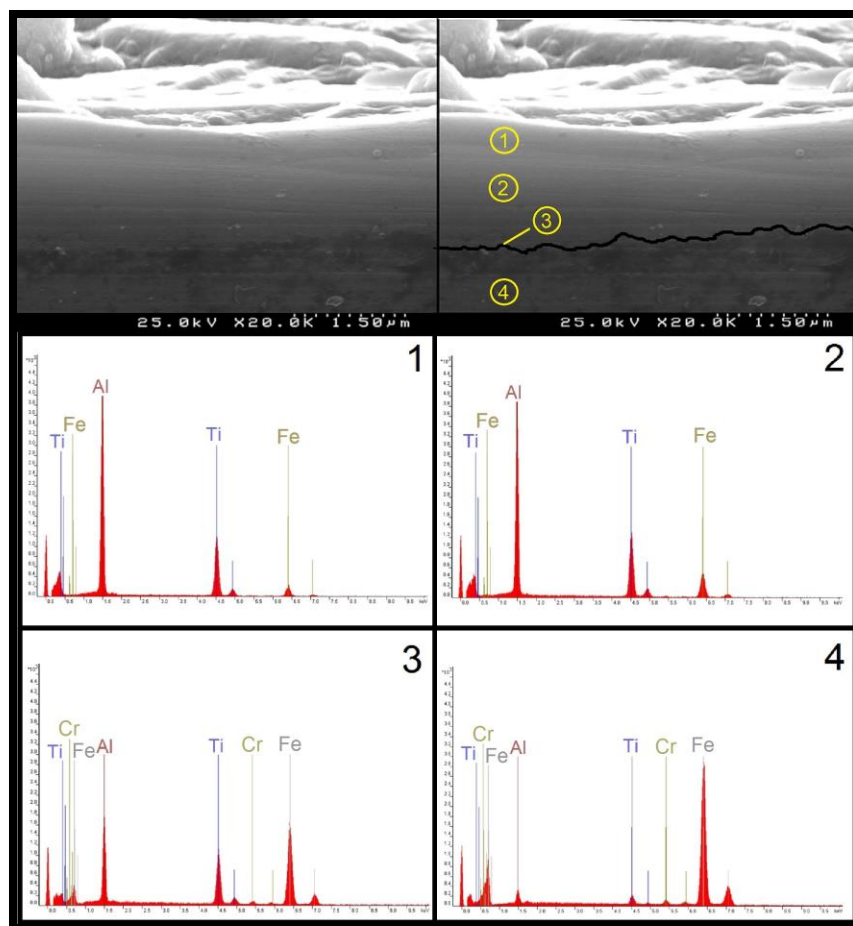


Figura 4.8 - SEM e EDS da secção transversal do revestimento AlTiN

A utilização do EDS, como forma de confirmar os limites entre revestimento e substrato, foi o método utilizado para todas as amostras. Os resultados foram apresentados na Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11. A Figura 4.9 apresenta o comportamento e distinção de substrato e revestimento do nitrato de cromo, a Figura 4.10 e a Figura 4.11 mostram os resultados do nitrato de titânio, TiN (1) e TiN (2) respetivamente.

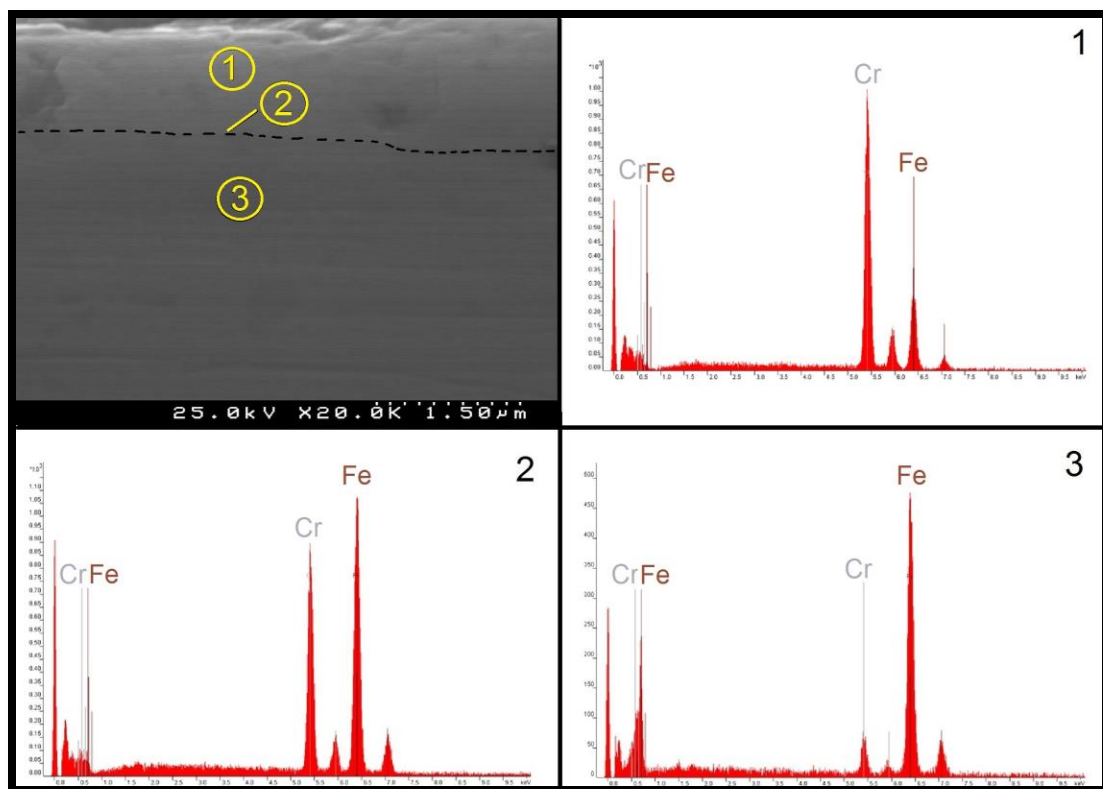


Figura 4.9 - SEM e EDS da secção transversal do revestimento CrN

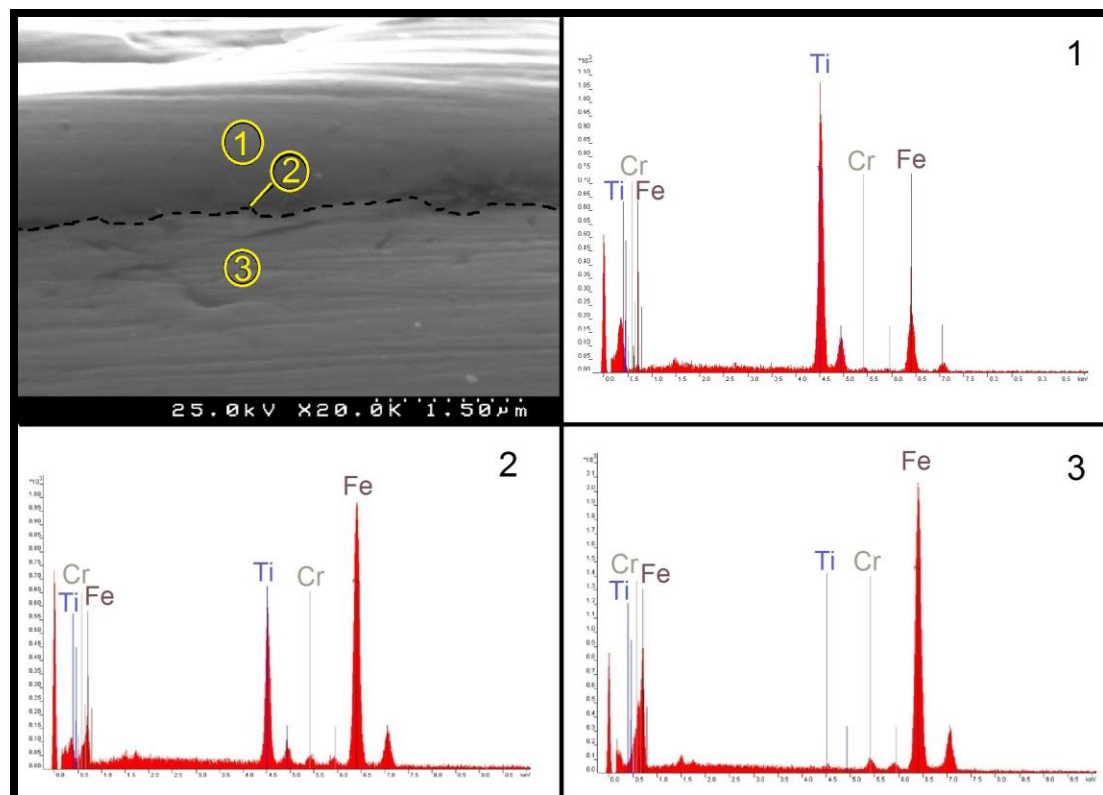


Figura 4.10 - SEM e EDS da secção transversal do revestimento TiN (1)

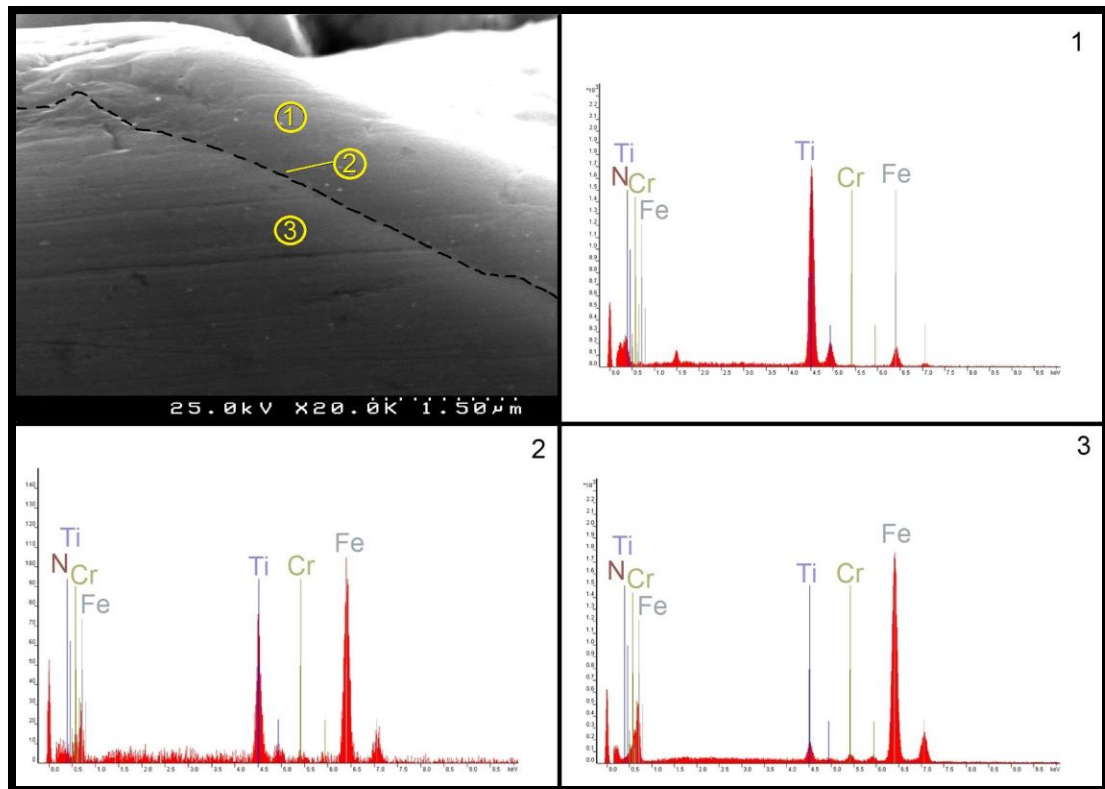


Figura 4.11 - SEM e EDS da secção transversal do revestimento TiN (2)

Estando os revestimentos diferenciados do respetivo substrato é possível medir a espessura de cada uma das amostras. Para tal, foi utilizada uma ferramenta gráfica, contador de pixéis, e feita uma proporção à escala utilizando a medida da régua e o resultado da medição. A régua mede 260 pixéis e representa 1,5 μm, logo a espessura foi calculada pela equação (4).

$$Espessura (\mu m) = \frac{(Espessura (pixeis) * 1,5\mu m)}{260 (pixeis)} \quad (4)$$

Foram feitas 10 medições para cada revestimento e o erro foi calculado pelo maior desvio experimental em relação à média. O mesmo processo foi sempre utilizado até aqui. Os resultados da medição das espessuras de cada revestimento estão representadas na Figura 4.12.

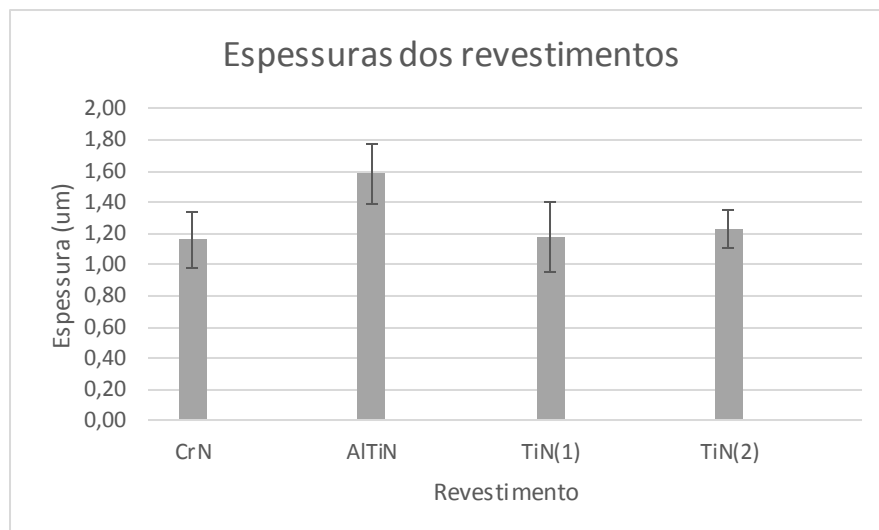


Figura 4.12 - Espessura dos revestimentos estudados

Os resultados aqui não foram os esperados, todos os revestimentos foram apresentados na Tabela 3.4 como tendo um mínimo de espessura de 2 μm e não se conseguiu observar isso em nenhuma das medições. Esta baixa espessura pode estar relacionada com a posição das amostras na câmara durante o revestimento. Não sendo amostras *standard* e não estando colocadas num porta-substratos próprio, podem ter ficado numa zona de sombra e não terem recebido a quantidade correta de revestimento. O revestimento que apresentou maior espessura foi o AlTiN e o de menor espessura o CrN.

Por fim, a análise morfológica dos cantos das amostras em degrau permitiram verificar que existe uma boa coerência do filme, mesmo na zona de curvatura, isto é, no vértice do degrau. Estes apresentavam o mesmo comportamento que a restante superfície, não ocorrendo variações de espessura, ou degradação da qualidade do filme. Sendo assim e considerando que as imagens, em conjunto com a respetiva análise, não trariam qualquer valor acrescentado a este trabalho, optou-se por não as apresentar.

4.4.4. Difração Raio-X (XRD)

A primeira análise que se fez foi a caracterização do substrato, para se perceber a interferência do mesmo nas análises das amostras revestidas. O difractograma da Figura 4.13 representa a caracterização feita por difração de Raio-X numa amostra sem revestimento.

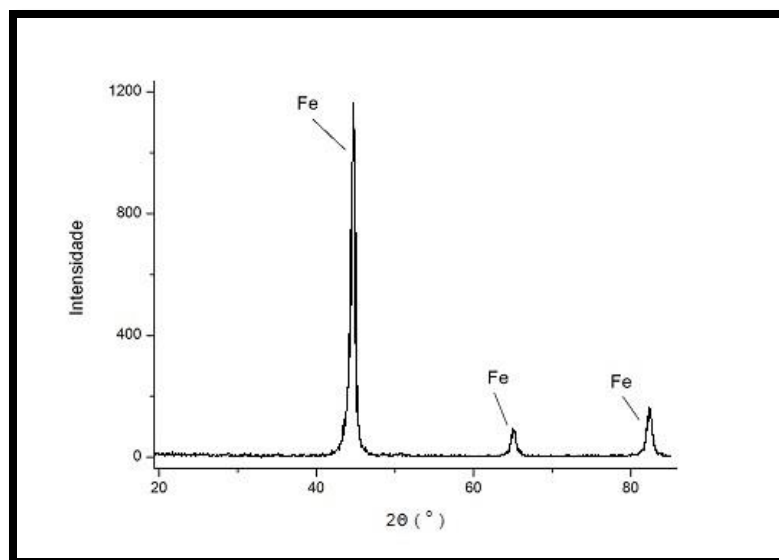


Figura 4.13 - Difractograma do PM300 IMPAX SUPREME

Como seria de esperar o elemento de maior representatividade encontrado foi o ferro (Fe), que representa a maior percentagem da constituição do substrato.

Assim sendo, o substrato fica representado nos seguintes espectros para definir as verdadeiras alterações provocadas pelo revestimento das amostras. Nestas figuras estão representadas as amostras revestidas com Nitreto de Alumínio e Titânio, Figura 4.14, Nitreto de Crómio, Figura 4.15, e dois espectros dos dois ciclos diferentes de Nitreto de Titânio estudados, Figura 4.16 e Figura 4.17.

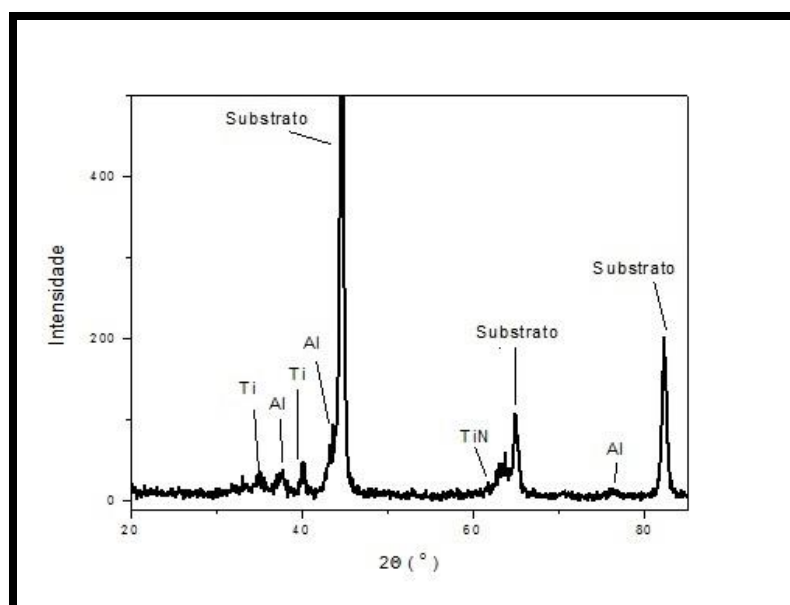


Figura 4.14 - Difractograma da amostra revestida com AlTiN

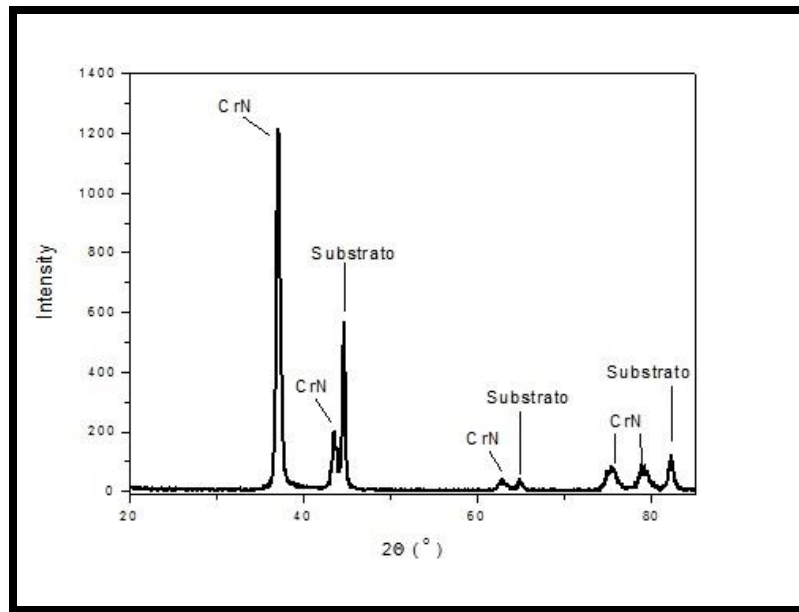


Figura 4.15 - Difratograma da amostra revestida com CrN

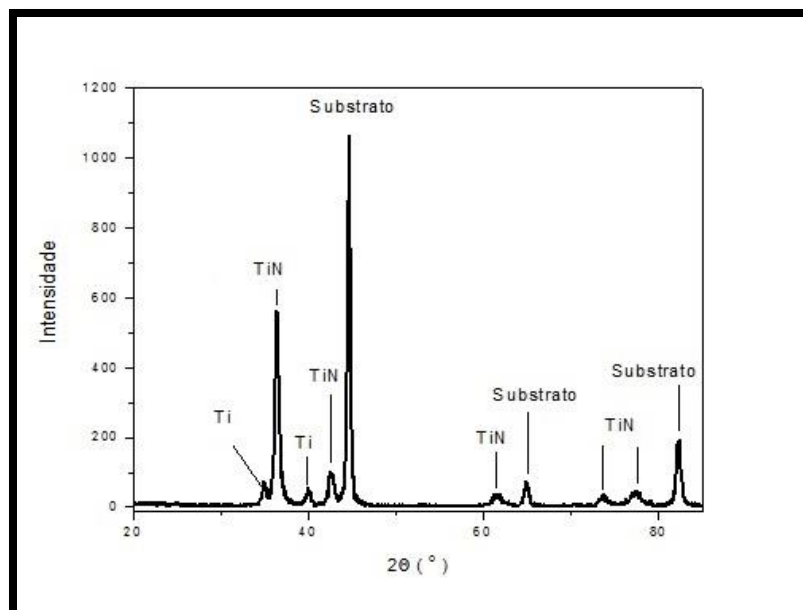


Figura 4.16 - Difratograma da amostra revestida com TiN (ciclo TiN (1))

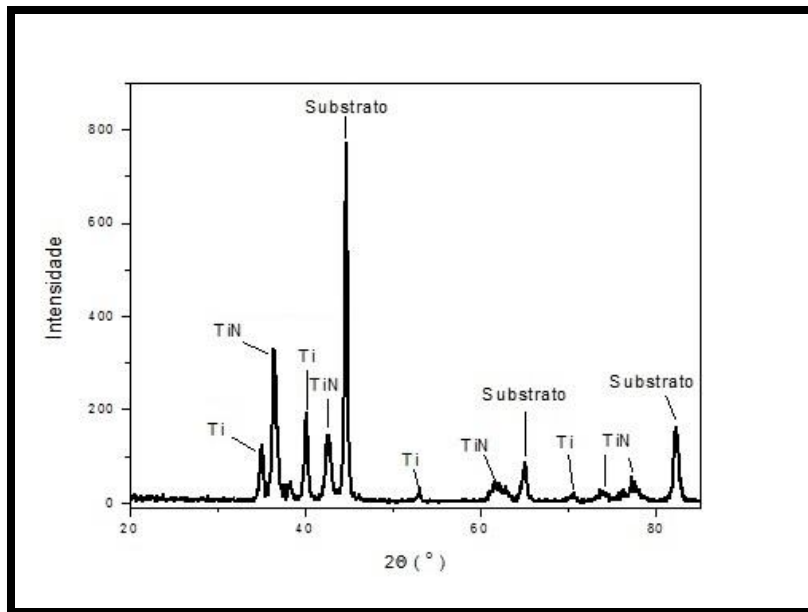


Figura 4.17 - Difractograma da amostra revestida com TiN (ciclo TiN (2))

O caso da Figura 4.14 foi o mais ambíguo, onde a identificação dos elementos foi mais complicada. Para além do substrato, encontram-se presentes fases de titânio e nitreto de titânio. Este resultado seria de esperar, tendo em conta que o processo de revestimento de nitreto de alumínio titânio conta com a presença de dois cátodos de titânio apenas. Existem alguns picos que podem ser identificados como alumínio, mas não são totalmente explícitos, como indicado na figura, no entanto não foi possível encontrar picos de nitreto de alumínio e titânio.

Na Figura 4.15 os picos de nitreto de cromo são bem visíveis e fáceis de identificar em comparação com o substrato.

A comparação entre os dois ciclos de nitreto de titânio, na Figura 4.16 e Figura 4.17, mostra basicamente os mesmos componentes, apesar de algumas diferenças em termos de intensidade. Esta diferença de intensidade traduz-se numa variação de quantidade do elemento presente na amostra estudada. É possível identificar os picos de nitreto de titânio, assim como de titânio apenas. Este último, possivelmente, resultado de algum titânio proveniente do cátodo que não reagiu com o N_2 do processo de revestimento.

4.5. Medição das durezas

A medição de durezas efetuada pelo processo detalhado no ponto 3.3.2, tinha por objetivo a confirmação da dureza do substrato e a medição da dureza dos revestimentos.

Pela ficha técnica da empresa FRAMADA (Ovar, Portugal), e como já referido no ponto 3.1, o aço PM 300 IMPAX SUPREME apresenta uma dureza no intervalo de 300 a 350 HV.

Ao realizar as medidas para várias cargas aplicadas, os resultados obtidos foram os representados na Figura 4.18.

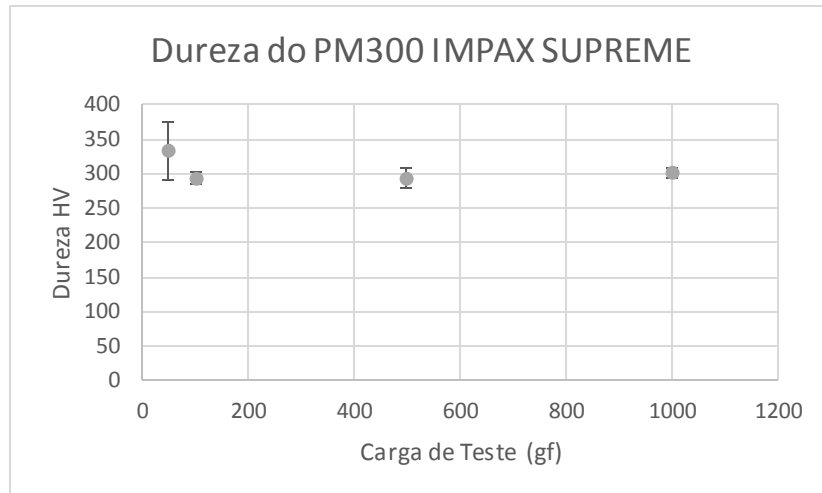


Figura 4.18 - Relação da dureza do substrato em relação à carga de teste aplicada

É possível observar que a dureza do substrato se apresenta dentro dos valores esperados pelo fornecedor, tendo sido testadas num intervalo grande de cargas (50, 100, 500, 1000 gf). A média ao longo das cargas aplicadas dá um valor de 305 HV, que se encontra no intervalo esperado.

A medida da dureza do substrato traduz um parâmetro fundamental no estudo das durezas dos revestimentos, pois permite ter um ponto de referência para se saber quando se está a medir substrato e já não existe influência do revestimento.

O erro foi novamente calculado através do maior desvio da média no conjunto de medições feitas.

Os resultados registados na medição da dureza dos revestimentos em estudo foram apresentados da Figura 4.19 até à Figura 4.22.

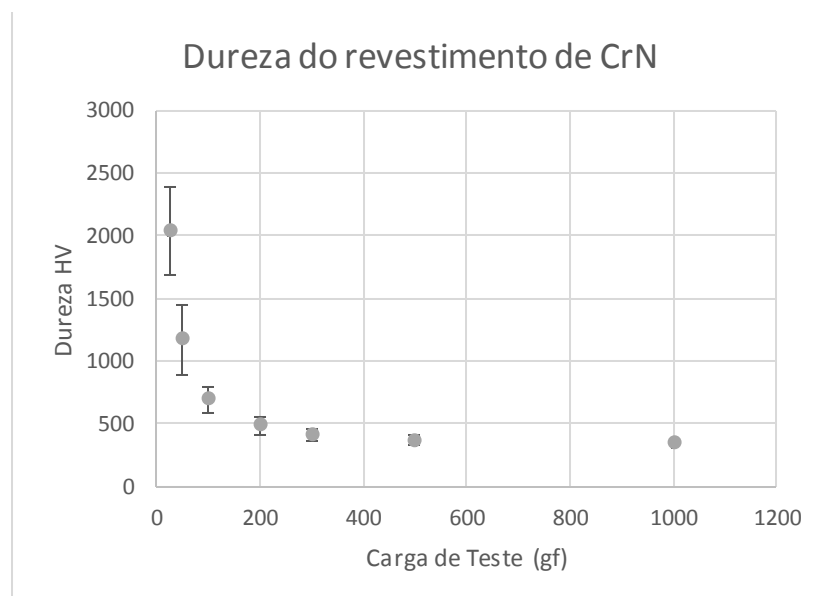


Figura 4.19 - Relação da dureza do revestimento CrN em relação à carga de teste aplicada

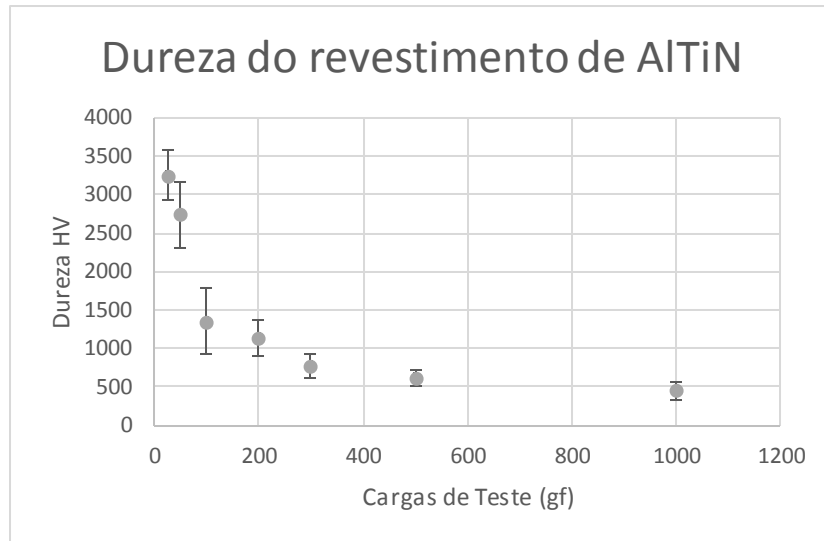


Figura 4.20 - Relação da dureza do revestimento AlTiN em relação à carga de teste aplicada

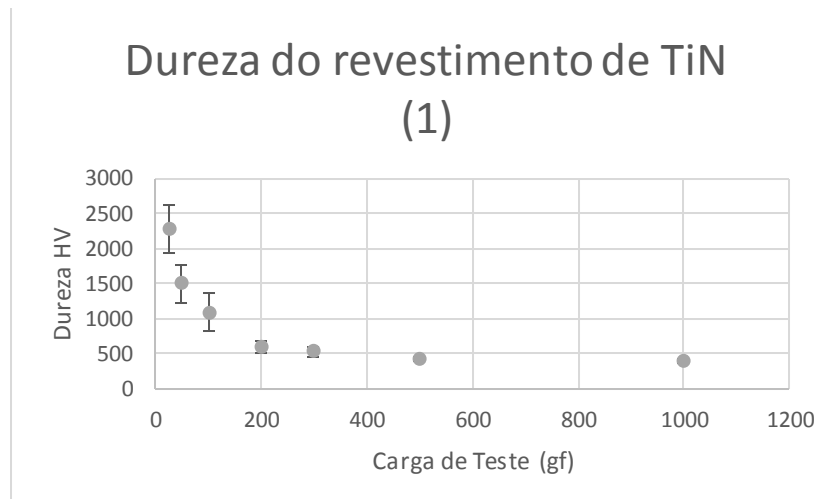


Figura 4.21 - Relação da dureza do revestimento TiN(1) em relação à carga de teste aplicada

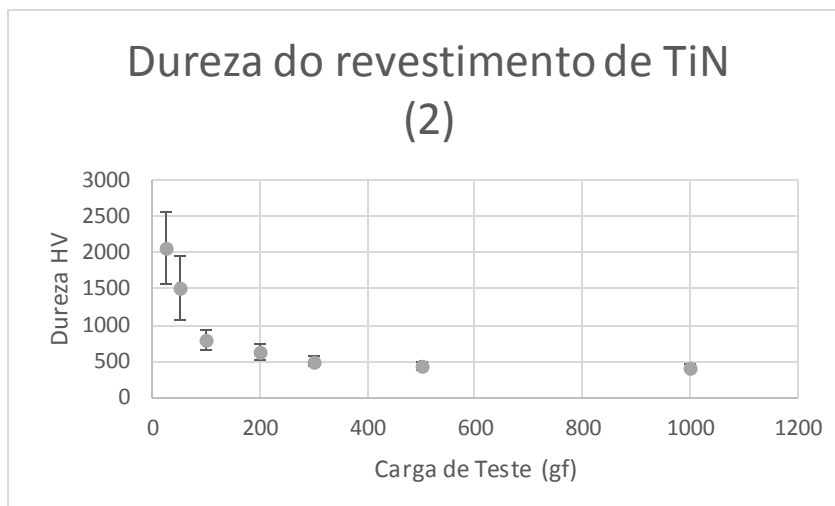


Figura 4.22 - Relação da dureza do revestimento TiN(2) em relação à carga de teste aplicada

A qualidade da medição deste parâmetro tem uma ligação direta com o ponto 4.4.2, pois é realizada nessa mesma superfície. Uma superfície muito irregular pode dificultar a medição dos valores da dureza, pois a marca ao ser pequena pode-se confundir com o resto da superfície. É possível observar esta afirmação na diferença dos erros das medições. Para cargas mais pequenas, e consequentemente, marcas mais pequenas, a variação do valor dos resultados é maior, daqui retira-se também o maior erro.

Tendo em conta a influência do substrato na dureza, seria de esperar que à medida que a carga e a profundidade fossem aumentando, a dureza ia decrescendo até estabilizar no substrato. Na situação oposta, para cargas mais pequenas, logo para profundidades inferiores, a dureza devia estabilizar no valor da dureza do revestimento.

Notou-se para cargas superiores, uma estabilização da dureza a rondar os 300 HV, valor do substrato. Quanto à estabilidade no valor do revestimento, não foi verificada para a mínima carga testada. Sendo assim não se pode retirar uma conclusão definitiva quanto à dureza do revestimento. É apenas possível afirmar que, seguindo a tendência do gráfico, essa dureza deverá ser igual ou superior à máxima apresentada, pois a curva tende a crescer até estabilizar, como já foi referido.

Mesmo assim os valores obtidos para as cargas testadas já foram satisfatórios, pois tendo em conta o que acima foi dito, tudo aponta para que os revestimentos apresentem valores dentro do esperado. Foram obtidos, para uma carga de 25 gf uma dureza de 2037 ± 356 HV no revestimento de nitreto de cromo, 3253 ± 324 HV para o revestimento de nitreto de alumínio e titânio, 2290 ± 338 HV e 2071 ± 495 HV para os revestimentos de nitreto de titânio, TiN (1) e TiN (2), respetivamente. Estes valores estão resumidos na Figura 4.23 e apontam para que os valores esperados, representados na Tabela 3.4, são cumpridos.

Mesmo o caso mais distante, AlTiN, já se encontra dentro dos valores previstos pela PRIREV, na sua interseção de erros. O valor de 3577 HV, resultante da soma do valor médio com o erro, já está dentro dos 3500 HV admissíveis pela empresa. Este caso poderá

significar que a sua dureza ainda poderá ser superior, mas deverá estar perto de estabilizar, assim como já foi referido.

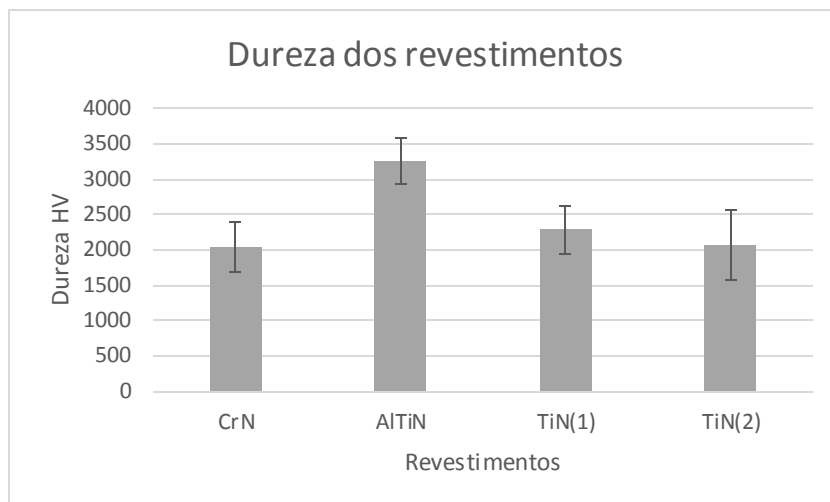


Figura 4.23 - Dureza dos revestimentos para uma carga teste de 25 gf

4.6. Nanoindentação

Para se tentar obter resultados mais conclusivos relativamente à dureza dos revestimentos em estudo, achou-se que a nanoindentação seria uma solução a ter em conta. Esta permitiria obter uma vasta gama de propriedades relativamente ao material em estudo, sendo uma delas a dureza. Aqui, a dureza seria obtida através da aplicação de forças inferiores às utilizadas no processo de medição de dureza 4.5. Logo, seria a medição para zonas menos profundas e, conseqüentemente, com menos influência do substrato. Tudo isto se traduziria no valor da dureza do revestimento.

Os resultados da nanoindentação são obtidos através de um gráfico que relaciona a evolução da profundidade da indentação com a força aplicada na mesma. Será de esperar que quanto maior for a força, maior será a profundidade da indentação.

A rugosidade da superfície é uma potencial fonte de erro para a análise dos dados da nanoindentação [51]. Sabe-se que a precisão da nanoindentação depende da capacidade de redução do valor da rugosidade da superfície. O valor padrão apontado para o quão baixa tem de ser a rugosidade em relação à profundidade da indentação, de forma a não ter influência na medida das propriedades mecânicas, é dado pela equação (5) [52].

$$P_{max} > 20 * Ra \quad (5)$$

Onde “Pmax” é a profundidade máxima da indentação e “Ra” a rugosidade média aritmética.

No caso do estudo realizado, foi possível verificar que isso não foi respeitado.

A maior profundidade de indentação é a do TiN(2), com 2,25 µm, e a sua maior rugosidade é de Ra=0,77 µm. Pela equação (5) a profundidade máxima de indentação teria de ser maior que 15,4 µm. Se a maior profundidade de indentação não respeita o critério, todas as outras que apresentam valores inferiores também não.

Mesmo para o caso da menor rugosidade, CrN com o valor de $R_a=0,32\text{ }\mu\text{m}$, a profundidade máxima da indentação teria de ser sempre superior a $6,4\text{ }\mu\text{m}$. Como se pode verificar pela Figura 4.24 a maior profundidade de indentação não vai além de $1\text{ }\mu\text{m}$.

O parâmetro da equação (5) não se verificou e a rugosidade tem influência na medição das propriedades mecânicas. Tal foi completamente confirmado nas tentativas realizadas, como se pode verificar na Figura 4.24.

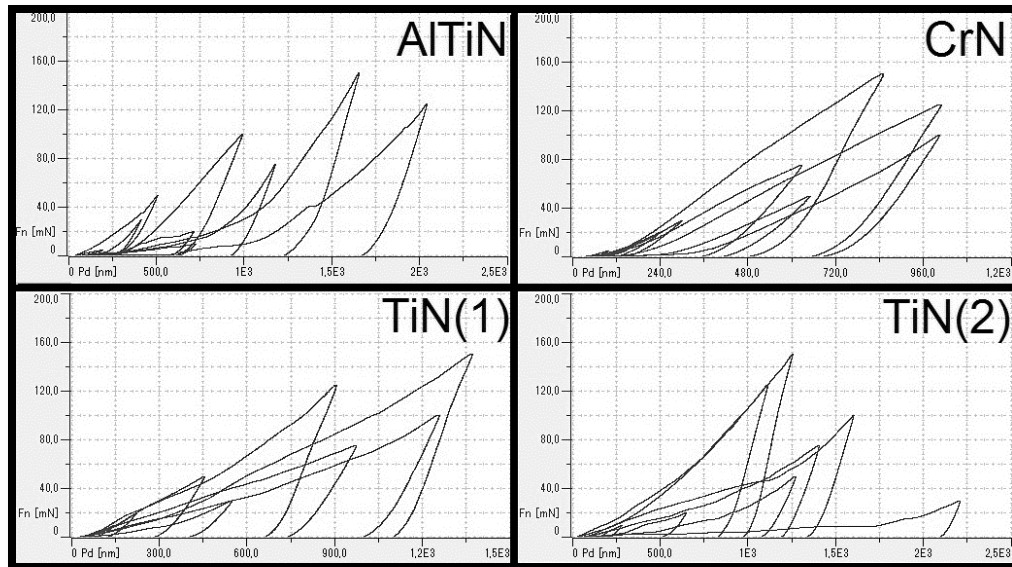


Figura 4.24 - Gráficos da relação Força-Profundidade resultantes da nanoindentação

Seria de esperar uma curva regular, onde a carga e a profundidade da indentação se comportariam proporcionalmente. Como não foi possível observar este comportamento proporcional, devido às curvas irregulares da nanoindentação, os resultados fornecidos pelo *software* resultantes da análise destas curvas também não têm significado.

5. Conclusões

5.1. Revestimentos PVD aplicados à moldação por injeção

A aplicação de revestimentos PVD para moldação por injeção pode trazer inúmeras vantagens para o processo e para as ferramentas utilizadas. No caso específico da microinjeção, a aplicação de revestimentos PVD é muito proveitosa, pois melhora as características da ferramenta, faz com que esta tenha um maior tempo de vida e um melhor desempenho. Considerando que o maior gasto neste processo é tido com a ferramenta, conclui-se que, a aplicação deste tipo de revestimentos é bastante vantajosa.

O principal objetivo do presente trabalho era o de avaliar uma serie de filmes PVD por arco, para aplicação em microcavidades para a moldação de microcomponentes poliméricos. Este objetivo foi totalmente cumprido, realizando-se a análise de três revestimentos presentes no mercado.

Os revestimentos estudados foram o nitreto de crômio, o nitreto de alumínio e titânio e dois ciclos diferentes de nitreto de titânio.

O nitreto de crômio apresentou um aumento médio de rugosidade de aproximadamente $0,11\text{ }\mu\text{m}$, nas amostras planas. O revestimento apresenta, em média, $1,16\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e uma dureza igual ou superior a $2037\pm356\text{ HV}$.

No caso do revestimento de nitreto de alumínio e titânio, este tem uma espessura de $1,58\text{ }\mu\text{m}$ e $3253\pm324\text{ HV}$ de dureza. Em termos de acréscimo de rugosidade, este revestimento apresentou um aumento médio de $0,48\text{ }\mu\text{m}$.

Os revestimentos de nitreto de titânio apresentaram $1,18\text{ }\mu\text{m}$ e $1,23\text{ }\mu\text{m}$ de espessura, para TiN(1) e TiN(2), respetivamente. No que diz respeito às durezas, os valores para estes revestimentos foram de $2290\pm338\text{ HV}$ para o TiN (1) e $2071\pm490\text{ HV}$ para o TiN(2). Os valores de acréscimo de rugosidade não se mostram tão semelhantes como os valores dos parâmetros anteriores. Aqui TiN(1) mostra um aumento médio de $0,05\text{ }\mu\text{m}$, para as amostras planas, em comparação com o aumento de rugosidade de $0,40\text{ }\mu\text{m}$ do TiN (2).

Os processos de moldação decorrem a temperaturas significativamente inferiores à menor temperatura de oxidação dos revestimentos. Este fator torna-se assim pouco importante na seleção e caracterização dos revestimentos PVD.

Para processos que recorram a vários movimentos entre ferramentas ou para a injeção de polímeros mais agressivos para a mesma, os revestimentos de maior dureza devem ser a escolha. Dos testados, o AlTiN é o que apresenta melhor resposta, pois é o mais duro, com $3253\pm324\text{ HV}$.

Para microcomponentes produzidos por microinjeção foi mostrado que a rugosidade tem um papel preponderante em todo o processo. A qualidade do processo está diretamente relacionada com o quanto se consegue diminuir a rugosidade da ferramenta. Daí, no que a este problema diz respeito, o CrN foi o que apresentou melhores características. Dos revestimentos testados é o que apresenta menor rugosidade em qualquer uma das solicitações.

Este caso, da menor rugosidade, pode também ajudar na extração das peças injetadas. Peças que tenham maiores problemas na etapa da extração é recomendado um revestimento com menor rugosidade, dos estudados a primeira escolha seria o CrN.

Por vezes existe a necessidade de garantir mais do que um parâmetro no processo da injeção. Nesses casos é necessário fazer um peso de qual é o parâmetro mais importante para a seleção. Outra alternativa é utilizar um revestimento que equilibre as características que se pretendem. No caso dos revestimentos analisados nesta dissertação o TiN é o revestimento mais equilibrado. Este apresenta uma rugosidade e dureza intermédia, em relação aos outros, e para certas situações onde se tenta garantir estas duas características na ferramenta pode aparecer como o mais indicado.

Ao comparar dois ciclos do mesmo revestimento concluiu-se que, apesar de ser o mesmo material, pode ter algumas variações. É assim importante fazer uma análise prévia do revestimento antes da sua utilização, pois só assim se garante que este tem as características pretendidas. Em todos os outros parâmetros foi tida em conta a distinção dos dois revestimentos de titânio, identificando-os como TiN (1) e TiN (2).

De referir que este trabalho foi submetido, e aceite, para apresentação no Congresso Nacional de Mecânica Experimental 2014.

5.2. Propostas de trabalhos futuros

As análises planeadas foram realizadas e foi possível retirar uma serie de orientações, expressas acima. Contudo, a par de solucionar os problemas encontrados, seria ainda importante avaliar o atrito entre as superfícies revestidas e materiais poliméricos, assim como a condutividade térmica dos revestimentos. No que concerne a tentativa de solucionar os problemas encontrados, e dado que se mostrou a importância da rugosidade da superfície, seria importante, como trabalho futuro, uma nova realização do procedimento tendo uma maior atenção na preparação, não só da superfície do substrato, mas também da superfície do revestimento. Uma amostra com uma rugosidade inferior e um revestimento com maior espessura, que permitisse um tratamento da superfície antes da caracterização, facilitaria bastante a mesma.

Verificou-se a influência do tratamento “*pre-coat*” no estado da superfície das amostras. Seria importante verificar, num trabalho futuro, as alterações provocadas por este tipo de tratamento nas características do revestimento, como por exemplo na adesão.

No futuro seria importante uma continuação do estudo, aplicando os revestimentos estudados num molde funcional para microinjeção, em vez de amostras. As amostras podem caracterizar, no geral, a geometria da ferramenta, mas poderão haver detalhes funcionais e geometrias mais complexas que a gama restrita de amostras utilizadas não permita identificar.

No caso de estudo foram analisados três tipos de revestimento, nitreto de titânio, nitreto de cromo e nitreto de alumínio e titânio. Estes são apenas uma pequena fração do universo de revestimentos PVD. Num futuro trabalho, fazer o mesmo tipo de estudos noutros revestimentos PVD, como o nitreto de zircónio ou o carbonitreto de titânio, permitiria

aumentar o leque de opções caracterizadas e consequentemente o leque de escolhas para potenciais aplicações.

Por fim, seria importante a produção de peças por microinjeção em moldes revestidos com os revestimentos estudados, como forma de verificar que os resultados obtidos se confirmariam na prática. Neste tipo de trabalho seria também interessante observar se ocorre alguma alteração no produto final, peça injetada, relacionada com a utilização do revestimento na ferramenta moldante. Fazer este tipo de estudo com vários tipos de polímero, poderia trazer uma caracterização mais completa e interessante.

6. Bibliografia

- [1] J. Bergstrom, F. Thuvander, P. Devos, and C. Boher, "Wear of die materials in full scale plastic injection moulding of glass fibre reinforced polycarbonate," *Wear*, vol. 251, no. 1–12, pp. 1511–1521, Oct. 2001.
- [2] A. M. BRITO and others, "Manual do Projectista para moldes de injeção de plástico," CENTIMFE-Centro Tecnológico da Indústria Moldes, Ferram. Especiais e Plásticos), 10v, 2004.
- [3] M. Hecke and W. K. Schomburg, "Review on micro molding of thermoplastic polymers," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 14, no. 3, p. R1, 2004.
- [4] J. Giboz, T. Copponnex, and P. Mélé, "Microinjection molding of thermoplastic polymers: morphological comparison with conventional injection molding," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, no. 2, p. 25023, 2009.
- [5] H. L. Zhang, N. S. Ong, and Y. C. Lam, "Experimental investigation of key parameters on the effects of cavity surface roughness in microinjection molding," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 490–495, 2008.
- [6] J. Giboz, T. Copponnex, and P. Mélé, "Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, no. 6, p. R96, 2007.
- [7] H. L. Zhang, N. S. Ong, and Y. C. Lam, "Effects of surface roughness on microinjection molding," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 2012–2019, 2007.
- [8] H. L. Zhang, N. S. Ong, and Y. C. Lam, "Mold surface roughness effects on cavity filling of polymer melt in micro injection molding," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 37, no. 11–12, pp. 1105–1112, 2008.
- [9] C. K. Huang, "Filling and wear behaviors of micro-molded parts made with nanomaterials," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 9, pp. 2174–2184, Sep. 2006.
- [10] E. Broszeit, B. Matthes, W. Herr, and K. H. Kloos, "Tribological properties of r.f. sputtered Ti-B-N coatings under various pin-on-disc wear test conditions," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 29–35, Jun. 1993.
- [11] A. Güllü, A. Özdemir, and E. Özdemir, "Experimental investigation of the effect of glass fibres on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics," *Mater. Des.*, vol. 27, no. 4, pp. 316–323, Jan. 2006.
- [12] W. F. Smith, "Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais," 3a Edição. McGraw-Hill de Portugal Lda, 1998, p. capítulo 7.
- [13] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. John Wiley & Sons, 2012.
- [14] H. Hamada, K. Fujihara, and A. Harada, "The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 31, no. 9, pp. 979–990, Sep. 2000.

- [15] M. Heinze, "Wear resistance of hard coatings in plastics processing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 38–44, Jun. 1998.
- [16] E. . Bienk and N. . Mikkelsen, "Application of advanced surface treatment technologies in the modern plastics moulding industry," *Wear*, vol. 207, no. 1–2, pp. 6–9, Jun. 1997.
- [17] P. A. Dearnley, "Low friction surfaces for plastic injection moulding dies—an experimental case study," *Wear*, vol. 225–229, pp. 1109–1113, Apr. 1999.
- [18] S. Rossi, Y. Massiani, E. Bertassi, F. Torregrosa, and L. Fedrizzi, "Low temperature plasma immersion ion implantation of nitrogen on a mould steel," *Thin Solid Films*, vol. 416, no. 1–2, pp. 160–168, Sep. 2002.
- [19] S. . Bull, R. . Davidson, E. . Fisher, A. . McCabe, and A. . Jones, "A simulation test for the selection of coatings and surface treatments for plastics injection moulding machines," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 130, no. 2–3, pp. 257–265, Aug. 2000.
- [20] T. Sasaki, N. Koga, K. Shirai, Y. Kobayashi, and A. Toyoshima, "An experimental study on ejection forces of injection molding," *Precis. Eng.*, vol. 24, no. 3, pp. 270–273, Jul. 2000.
- [21] M. Van Stappen, K. Vandierendonck, C. Mol, E. Beeckman, and E. De Clercq, "Practice vs. laboratory tests for plastic injection moulding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 142–144, pp. 143–145, Jul. 2001.
- [22] K. Holmberg and A. Matthews, "Coatings tribology: properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Tribology and Interface Engineering Series, No 56." Elsevier, BV Nederland, 2009.
- [23] C. Subramanian and K. N. Strafford, "Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications," *Wear*, vol. 165, no. 1, pp. 85–95, May 1993.
- [24] B. Navinšek, P. Panjan, and I. Milošev, "PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, pp. 476–487, Sep. 1999.
- [25] J. Vetter and A. J. Perry, *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. Elsevier, 1996, pp. 493–519.
- [26] *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. Elsevier, 1996, pp. 367–396.
- [27] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2010, pp. 287–300.
- [28] J. Vetter, W. Burgmer, H. G. Dederichs, and A. J. Perry, "The architecture and performance of multilayer and compositionally gradient coatings made by cathodic arc evaporation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 61, no. 1–3, pp. 209–214, Dec. 1993.
- [29] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2010, pp. 25–72.
- [30] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2010, pp. 475–527.

- [31] B. Matthes, E. Broszeit, and K. H. Kloos, "Tribological behaviour and corrosion performance of Ti-B-N hard coatings under plastic manufacturing conditions," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 57, no. 2–3, pp. 97–104, May 1993.
- [32] Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, and J. P. Crousier, "Effect of a titanium underlayer on the corrosion behaviour of physically vapour deposited titanium nitride films," *Thin Solid Films*, vol. 217, no. 1–2, pp. 31–37, Sep. 1992.
- [33] B. Navinšek, P. Panjan, and A. Cvelbar, "Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 74–75, pp. 155–161, Sep. 1995.
- [34] B. Navinšek, P. Panjan, and I. Milošev, "Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 97, no. 1–3, pp. 182–191, Dec. 1997.
- [35] E. Ertürk, O. Knotek, W. Burgmer, H.-G. Prengel, H.-J. Heuvel, H. G. Dederichs, and C. Stössel, "Ti(C,N) coatings using the arc process," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 39–46, May 1991.
- [36] P. Jindal, A. Santhanam, U. Schleinkofer, and A. Shuster, "Performance of PVD TiN, TiCN, and TiAlN coated cemented carbide tools in turning," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 17, no. 1–3, pp. 163–170, May 1999.
- [37] T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Esser, and J. Ebberink, "The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 48, no. 2, pp. 175–178, Nov. 1991.
- [38] J. L. Endrino, G. S. Fox-Rabinovich, and C. Gey, "Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 24, pp. 6840–6845, Aug. 2006.
- [39] J. Hsieh, C. Liang, C. Yu, and W. Wu, "Deposition and characterization of TiAlN and multi-layered TiN/TiAlN coatings using unbalanced magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 108–109, pp. 132–137, Oct. 1998.
- [40] S. P. Liu, Y. B. Kang, H. Wang, Q. Li, L. Dong, X. Y. Deng, and D. J. Li, "Influence of modulation ratio on the structure and mechanical properties of TiB₂/TiAlN multilayered coatings," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 20, pp. 3536–3538, Jul. 2008.
- [41] A. Voevodin, M. Capano, S. J. Laube, M. Donley, and J. Zabinski, "Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti–C thin films," *Thin Solid Films*, vol. 298, no. 1–2, pp. 107–115, Apr. 1997.
- [42] L. Chen, S. Q. Wang, Y. Du, and J. Li, "Microstructure and mechanical properties of gradient Ti(C, N) and TiN/Ti(C, N) multilayer PVD coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 478, no. 1–2, pp. 336–339, Apr. 2008.
- [43] L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, and Z. Wang, "Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques," *Thin Solid Films*, vol. 355–356, pp. 465–471, Nov. 1999.
- [44] M. A. HOLMBERG K., *Coatings Tribology - Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, vol. 28. Elsevier, 1994, pp. 125–256.

- [45] R. Polini, F. P. Mantini, M. Barletta, R. Valle, and F. Casadei, "Hot filament chemical vapour deposition and wear resistance of diamond films on WC-Co substrates coated using PVD-arc deposition technique," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 9, pp. 1284–1291, Sep. 2006.
- [46] *Coatings Tribology - Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, vol. 28. Elsevier, 1994, pp. 335–388.
- [47] L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, A. Zarychta, A. . Miranda, and A. . Cunha, "Performance of chromium nitride and titanium nitride coatings during plastic injection moulding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 153, no. 2–3, pp. 160–165, Apr. 2002.
- [48] J. Gong, J. Wu, and Z. Guan, "Examination of the indentation size effect in low-load vickers hardness testing of ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 15, pp. 2625–2631, Nov. 1999.
- [49] R. S. Tipa and O. I. Baltag, "STUDY ON A MODEL OF BRAGG DIFFRACTION USING MICROWAVES★," *Rom. Journ. Phys*, vol. 53, no. 1–2, pp. 249–251, 2008.
- [50] F. Hollstein, D. Kitta, P. Louda, F. Pacal, and J. Meinhardt, "Investigation of low-reflective ZrCN–PVD-arc coatings for application on medical tools for minimally invasive surgery," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 142–144, pp. 1063–1068, Jul. 2001.
- [51] C. Walter, T. Antretter, R. Daniel, and C. Mitterer, "Finite element simulation of the effect of surface roughness on nanoindentation of thin films with spherical indenters," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 1103–1107, Dec. 2007.
- [52] M. Miller, C. Bobko, M. Vandamme, and F.-J. Ulm, "Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 467–476, Apr. 2008.